





DIE

NAPHTHENE

(CYKLISCHE POLYMETHYLENE DES ERDÖLS)

UND

IHRE STELLUNG ZU ANDEREN HYDRÜRTEN CYKLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

DIE

NAPHTHENE

(CYKLISCHE POLYMETHYLENE DES ERDÖLS)

UND

IHRE STELLUNG ZU ANDEREN HYDRÜRTEN CYKLISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

VON

DR. R. A. WISCHIN

CHEMIKER UND FABRIKSLEITER DER NAPHTHAPRODUCTIONS-GESELLSCHAFT
GEBRÜDER NOBEL

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1901

VORWORT.

Die vorliegende kleine Monographie entstand aus dem Bedürfnisse, Alles systematisch zusammenzufassen, was bis jetzt über die Naphthene — die cyklischen Polymethylene des Erdöls — bekannt wurde.

Dieses Bedürfniss erscheint umsomehr gerechtfertigt, als die besonders in den letzten Jahren ziemlich stark angewachsene Literatur über die chemische Forschung am Gebiete dieser interessanten Körperclasse äusserst zerstreut, und ein grosser Theil davon in fremdsprachigen, besonders in russischen Zeitschriften vorzufinden ist.

Entsprechend dem wenig vorgerückten Stadium, in dem sich die chemische Forschung über Naphthene heute noch befindet, kann natürlich dieses Werkchen nicht im Entferntesten Anspruch auf Vollständigkeit erheben, ist vielmehr bloss als der allererste Versuch zur Schaffung eines Werkes über die Naphthenchemie zu betrachten, welches bis auf Weiteres hauptsächlich dem Zwecke dienen soll, jenen Herren Fachgenossen, die es unternehmen wollen, auf dem höchst fruchtbaren, wenn auch schwierigen Terrain zu arbeiten, einen Ueberblick über die Forschungsarbeiten zu liefern, welche bis jetzt in der angeregten Richtung gemacht wurden. Aus diesem Grunde ist auch ein grosses Gewicht darauf gelegt worden, alle Literaturquellen nach Möglichkeit anzuführen.

Bei Weitem nicht alle Verbindungen, die in die folgende Monographie aufgenommen wurden, sind auch wirklich aus Erdöl isolirt, doch hat es der Verfasser für zweckmässig gehalten, solche cyklische Verbindungen mit fünf- oder sechsgliederigem Kern

deren Structuren bekannt sind, und die sich theoretisch von den aus Erdöl isolirten Körpern ableiten lassen, hier aufzunehmen, um einerseits Vergleiche zwischen den Abkömmlingen der natürlichen Naphthene mit anderen natürlichen und synthesischen cyklischen Polymethylenabkömmlingen zuzulassen, andererseits um Fingerzeige zu geben, in welcher Richtung die Forschungsarbeiten von den natürlichen Naphthenen ausgehend einzuschlagen wären.

Es ist der grösste Wunsch des Verfassers, dass diese Schrift dazu beiträgt, das allgemeine Interesse der Fachgenossen für die so massenhaft producirten Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls zu wecken und dadurch vielleicht den Impuls zur Entdeckung von Reactionen gegeben zu haben, die nicht nur theoretisch interessant, sondern auch von grosser Bedeutung für die Industrie werden können.

Je intensiver an dem Werke der Erforschung der Naphthene gearbeitet werden wird, desto rascher wird auch diese kleine Schrift zu einem stattlichen Werke anwachsen.

Baku (Kaukasus), im September 1900.

Der Verfasser.

INHALT.

Einleitung.

Die Erdölproduction der ganzen Erde beträgt jährlich rund 200 Mill. Doppelcentner, wovon etwa 90 Mill. auf die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, ungefähr ebenso viel auf den Kaukasus und der Rest von bloss 20 Mill. Doppelcentnern auf alle übrigen erdölproducirenden Länder der Erde entfallen, unter denen wieder die Sunda-Inseln, Galizien und Rumänien die ersten Plätze einnehmen.

Somit repräsentirt das Erdöl neben dem Eisen und der Steinkohle eines der wichtigsten natürlichen Rohproducte, welches wie die beiden letzteren mächtigen Industrien, in denen viele Millionen investirt sind, als Basis dient.

Wollen wir eine Parallele zwischen den erwähnten drei Industrien in Bezug auf ihre technische Vervollkommnung ziehen, so müssen wir vor Allem jedes einzelne Rohproduct ins Auge fassen und berücksichtigen, wie weit eine Nutzbarmachung desselben in theoretischer Hinsicht und in Folge seines chemischen Charakters überhaupt möglich ist, d. h. wir werden die betreffende Industrie dann als auf der Höhe der Situation stehend betrachten müssen, wenn es ihr gelingt, alle theoretisch möglichen Producte auf eine Art aus dem Rohmaterial zu fabriciren, welche in finanzieller Hinsicht die Verwerthung dieser Producte zulässt.

Es liegt in der Natur der Sache, dass das höchste Ziel der Eisenindustrie immer nur das sein kann und stets bleiben muss, möglichst gutes Eisen aus den verschiedenen Erzen zu gewinnen und es wird deshalb jene Industrie auf der Höhe stehen, der es gelingt, durch richtig eingeleitete technische und chemische Processe dieses Ziel auf die billigste Weise zu erreichen; ob man dem Ideale auf die eine oder andere Art näher kommt, der Brennpunkt der Frage kann doch immer nur die Erzeugung ein und desselben Stoffes — des Eisens — sein, welches dann entsprechend

seiner Verwendungsart in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung als Schmiedeeisen, Stahl, Gusseisen etc. variirt wird.

Von ganz anderem Standpunkte aus müssen wir die Industrie der Steinkohle betrachten. Auch diese zerfällt heute ebenso wie die Eisenindustrie in zwei Hauptabtheilungen, d. i. in die Production des Rohmaterials und in die Aufarbeitung desselben zu reineren, werthvolleren Producten, welche den eigentlichen fabrikatorischen Theil der Industrie vorstellt; während aber die Eisenindustrie ohne die Fabrikation überhaupt nicht existiren könnte, weil das Rohproduct als solches für den Gebrauch der Menschheit werthlos ist, kann die Steinkohlenindustrie ihr Rohmaterial ohne Weiteres verwerthen und hat dies auch bis zum Anfange unseres Jahrhunderts gethan, zu welcher Zeit die Fabrikation von Leuchtgas begann. Lange Zeit war letzteres das einzige Fabrikationsproduct, denn der bei der Erzeugung des Gases entstehende Theer wurde als werthloser Abfall betrachtet, und auch der Koks hatte nicht jene ausgebreitete Verwendung wie in späteren Jahren und heutigen Tages. Ein mächtiger Umschwung für die Industrie trat ein, als es der Wissenschaft gelang, in dem Abfallproducte der Leuchtgasfabrikation — dem Steinkohlentheer — werthvolle Substanzen zu entdecken und auf Grund dieser Entdeckung eine der mächtigsten Industrien der Gegenwart entstand. — Die Steinkohlenindustrie muss in ihrem heutigen Stadium als auf einer sehr hohen Stufe der Entwicklung stehend bezeichnet werden, denn abgesehen davon, dass sie ihr Rohproduct ohne Weiteres als Brennmaterial von eminenter Bedeutung absetzt, ist sie in der Lage, aus diesem Rohproducte andere Beleuchtungs- und Heizmaterialien zu fabriciren, ja sogar die Abfälle dieser Fabrikation als ein heute unentbehrliches Rohproduct vieler anderer mächtiger Industrien zu verwerthen.

Die Erdölindustrie kann ihrem ganzen Charakter nach mit der Steinkohlenindustrie in eine Parallele gebracht werden, denn auch sie ist im Stande, ihr Rohmaterial ohne weitere Fabrikation als werthvolles Heizmaterial abzugeben und auch sie erzeugt durch Fabriksbetrieb aus dem Rohstoffe eine ganze Anzahl von gasförmigen, flüssigen und festen Beleuchtungs- und Heizmaterialien; sie producirt bedeutende Quantitäten von Schmiermitteln, die heute für die Technik völlig unentbehrlich geworden sind und liefert endlich Salben und Linimente für medicinische Zwecke. — Trotzdem also ihre Fabrikationsproducte viel zahlreicher sind als es jene der Steinkohlenindustrie vor Existenz der „Steinkohlentheerindustrie“ waren, so steht sie doch vom Standpunkte des Chemikers bloss auf der Stufe, auf der die erstere am Anfange unseres Jahrhunderts stand. — Die Erdölindustrie beschränkt sich heute lediglich darauf, ihr Rohproduct in Fractionen zu zerlegen und diese

sodann nöthigenfalls noch durch geeignete chemische oder mechanische Behandlung von beigemengten Verunreinigungen zu trennen; chemische Umwandlungen des Rohproductes in complicirtere Verbindungen von verschiedenstem Charakter, wie sie in der Steinkohlentheerindustrie gebräuchlich sind, werden bis jetzt fabriksmässig nicht vorgenommen, — immer und immer beschränkt sich die Fabrikation lediglich darauf, aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen fractionirt einzelne Partien auszuscheiden, die durch ihre physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet sind.

Die Erdölindustrie ist etwa 40 Jahre alt, ihr Beginn fällt also in jene Zeitperiode, in der die organische Chemie einen mächtigen Aufschwung nahm und die Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der organischen Synthese Veranlassung zur Gründung mannigfacher Industrien gab. Man wird es also im ersten Momente auffallend finden, dass das Augenmerk der Chemiker nicht auch auf das Erdöl, dieses massenhaft vorkommende Rohmaterial gelenkt wurde, um aus ihm durch Synthese werthvolle Producte zu erzeugen. — Dies ist auch sicherlich geschehen und zahlreiche Forscher beschäftigten sich mit dem Studium der chemischen Natur der Erdöle, doch gerade die Ergebnisse dieses Studiums mögen das Interesse für die Idee stark reducirt haben, denn als es sich zeigte, dass die Erdöle der meisten Fundorte hauptsächlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe vorstellen, mussten naturgemäss die Hoffnungen auf Erfolg bei der synthetischen Darstellung verschiedener Producte aus diesen Kohlenwasserstoffen schwinden, weil es ja damals schon zur Genüge bekannt war, dass die Paraffine im Vergleiche mit den aromatischen Körpern nur eine sehr untergeordnete Reactionsfähigkeit besitzen[1]). — Auf diese Art schwand das Interesse der Chemiker für das Erdöl als Rohmaterial eines ausgedehnten organisch-synthetischen Fabrikationszweiges und konnte bis jetzt nicht wieder erweckt werden, trotzdem sich unsere Kenntnisse über die Chemie des Erdöls unterdessen sehr erweiterten.

Im Jahre 1874 machten Hell und Medinger[2]) zum ersten Male darauf aufmerksam, dass im walachischen Erdöl sauerstoffhaltige Körper vorkommen, denen die beiden Forscher ihrer Eigenschaften und Provenienz wegen den Namen „Petroleumsäuren“

---

[1]) Eingehende Untersuchungen des Erdöls in Bezug auf seine chemische Natur wurden zuerst gemacht von: C. F. Chandler, Amer. Chim. 1872, Nr. 11; 1876, Nr. 8, 77; C. Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. **166**, 172; Ber. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 74; Ann. Chem. Pharm. **177**, 311; **188**, 249; Chem. News **40**, 280; T. M. Morgan, Ber. deutsch. chem Ges. 1874, S. 1793; Ann. Chem. Pharm. **177**, 304; H. Vohl, Dingl. polyt. Journ. **216**, 47 (1875); J. A. le Bel, Compt. rend. **81**, 967; Sadtler, Amer. Chem. **7**, 181 (1876); **7**, 97; L. Prunier und E. Varenne, Wagner's Jahresber. 1880, S. 849. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1216.

gaben, ohne dass es ihnen gelungen wäre, die chemische Natur dieser Producte zu ergründen. Vier Jahre später fand Lissenko[1]) bei seinen vergleichenden Versuchen über amerikanisches und kaukasisches Petroleum, dass die Fractionen des letzteren bei gleichem Siedepunkte ein höheres specifisches Gewicht besitzen, woraus er schloss, dass das kaukasische Petroleum aus anderen chemischen Individuen zusammengesetzt sein müsse als das amerikanische. Diese Vermuthung wurde zur Thatsache, als Beilstein und Kurbatoff[2]) nachwiesen, dass das kaukasische — oder besser gesagt das Erdöl der Halbinsel Apscheron — der Hauptsache nach nicht aus Kohlenwasserstoffen der Grenzreihe C_nH_{2n+2}, sondern aus solchen der Formel C_nH_{2n} gebildet sei, die aber einen völlig gesättigten Charakter besitzen und damals von den beiden Forschern als „hexahydrirte Benzolabkömmlinge" angesprochen wurden. — Es wird in einem späteren Abschnitte auf die Entwicklung der Chemie dieser interessanten Körper, die wir heute unter dem Namen „Naphthene" zusammenfassen, eingegangen werden und soll an dieser Stelle nur bemerkt sein, dass man sie nach dem heutigen Stande der Wissenschaft als „cyklische Polymethylene" aufzufassen hat. Sie stehen ihrem chemischen Charakter nach zwischen den Grenzkohlenwasserstoffen und den Benzolhomologen, was deshalb von Wichtigkeit für die Praxis ist, weil ihre durch diese Mittelstellung bedingte grössere Reactionsfähigkeit im Vergleiche mit den Paraffinen dem Gedanken Stütze verleiht, auf ihnen irgend welche organisch-synthetischen Fabrikationszweige aufzubauen.

In beinahe allen Erdölen sind Naphthene nachgewiesen worden, doch nur im Erdöl der Halbinsel Apscheron, sowie überhaupt in den meisten kaukasischen Oelen bilden sie den Hauptbestandtheil, d. h. machen etwa 80 bis 90 Proc. des ganzen Kohlenwasserstoffgemisches aus. Nachdem die Halbinsel Apscheron jährlich etwa 80 Mill. Doppelcentner Erdöl producirt, so ergiebt dies ein Quantum von mindestens 65 Mill. Doppelcentnern Naphthenen jährlich.

Es wird sich nun vor Allem die Frage aufdrängen, in welcher Weise aus den Naphthenen auf synthetischem Wege praktisch verwerthbare Producte hergestellt werden könnten. Diese Frage ist bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss der Chemie betreffs der erwähnten Kohlenwasserstoffe nicht so leicht zu beantworten und dürfte wohl erst dann eine positivere Erwiderung beanspruchen können, wenn die Forschung auf dem Gebiete der Naphthen-Chemie weiter vorgedrungen sein wird, doch jetzt schon

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 341. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 5; Dingl. polyt. Journ. 267, 559 (1888).

ist es möglich, auf gewisse Wege hinzudeuten, die eventuell zum Ziele führen könnten.

Einer dieser Wege eröffnet sich uns, wenn wir die Naphthene in eine Parallele mit den Terpenen bringen, welche durch Wasserstoffaddition in Kohlenwasserstoffe übergehen, die sehr viel Aehnlichkeit mit den Naphthenen besitzen. Erhitzt man z. B. Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man zwei Modificationen von Terpentetrahydrür[1]), $C_{10}H_{20}$, welche isomer sind mit dem aus kaukasischer Naphtha isolirten Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, dem Dekanaphthen[2]).

Ebenso besteht eine gewisse Analogie mit den Campherarten; Menthol, der werthvolle Bestandtheil des Pfefferminzöls, lässt sich durch Reduction in den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, überführen, der nach Petroleum riecht und ebenfalls isomer ist mit Dekanaphthen des Erdöls[3]).

Die Zwischenstellung der Naphthene als Uebergangskohlenwasserstoffe von den Paraffinen zu den aromatischen Körpern zeigt sich unter Anderem auch in der Eigenschaft ihrer secundären Verbindungen, in ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} überzugehen, die in ihrem ganzen Verhalten sehr stark an die Terpene erinnern. Diese Körper verdienen wegen ihrer grossen Reactionsfähigkeit besonderes Interesse. — Durch Salpetersäure werden die Naphthene je nach dem Concentrationsgrade der Säure entweder nitrirt oder in Säuren der Fettreihe (Adipinsäure, Glutarsäure etc.) umgewandelt, und da beide Processe relativ günstig verlaufen, könnten sie technisch verwerthet werden. — Sehr viel Interesse beanspruchen die Ketone der Naphthene, welche möglicherweise als Ausgangsmaterial für die Darstellung synthetischer Riechstoffe dienen könnten, welcher Gedanke um so mehr Berechtigung gewonnen hat, seitdem es Zelinsky[4]) gelungen ist, die Friedel-Crafts'sche Reaction auf die Naphthene in Anwendung zu bringen.

Diese wenigen Fingerzeige mögen genügen, um die Behauptung zu stützen, das kaukasische Erdöl verdiene volle Beachtung als Rohproduct für eventuelle chemische Fabrikationszweige. Es ist gar nicht daran zu zweifeln, dass ein eingehendes Studium dieses massenhaft producirten Rohstoffes lohnend wäre, und ist der chemischen Forschung sowie dem technischen Speculationsgeist in diesem Falle ein weites Feld geboten.

---

[1]) Orloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 45; Berthelot, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1869, S. 332; Kanonnikoff, Journ. prakt. Chem. 31, 352. — [2]) Markownikoff, Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 332; Kanonnikoff, Journ. prakt. Chem. 31, 352. — [3]) Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 688; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 687. — [4]) Ebend. 1899, S. 402.

Ich will nun kurz auf die Abfallproducte der Bakuer Erdölindustrie eingehen: Bekanntlich werden die Erdöldestillate einem chemischen Reinigungsprocesse unterworfen, der darin besteht, dass man dieselben vorerst mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und sodann das gesäuerte Oel durch Mischen mit mehr oder weniger starker Natronlauge neutralisirt. In beiden Fällen erhält man Fabrikationsabfälle, die heute so gut wie gar keine Verwerthung finden, denn man beschränkt sich darauf, aus ihnen die Schwefelsäure beziehungsweise das Aetznatron zu regeneriren, — Processe, die auch nur in derlei grossen Fabrikationscentren, wie Baku eines ist, möglich sind und deren Rentabilität wesentlich durch den Preis der in Frage kommenden Reagentien beeinflusst wird. Bei der Fabrikation von Benzin, Petroleum und mineralischen Schmierölen werden also vornehmlich zwei Abfallproducte in grossen Mengen gewonnen, nämlich der Säuretheer oder Säuregoudron und die sogenannten Abfalllaugen. Ersterer stellt je nach der Art des behandelten Destillates eine dunkel gefärbte Flüssigkeit oder eine mehr oder weniger zähe, theerige Masse vor, wogegen die Abfalllaugen in der Regel trübes, milchiges, dünnflüssiges bis breiiges Aussehen besitzen. Allein in den Bakuer Raffinerien beträgt das Quantum dieser Abfälle jährlich annähernd 500 000 Doppelcentner Säuretheer und 300 000 Doppelcentner Laugenabfälle in Form von Natronsalzen der Naphthensäuren (Petroleumsäuren).

Um eine bessere Beurtheilung über eine möglicherweise durchführbare Utilisirung dieser Abfälle zu erlangen, müssen wir uns die chemischen Vorgänge vergegenwärtigen, die sich beim Reinigungsprocesse kaukasischer Erdöldestillate abspielen und die sich kurz in Folgendem zusammenfassen lassen:

Beim Säuerungsprocesse wirkt die Schwefelsäure auf die im Destillate enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} (Naphthylene und Terpene) polymerisirend, oxydirend und verharzend ein, wobei gleichzeitig durch Addition Aetherschwefelsäuren gebildet werden; ausserdem liefert sie mit den in geringer Menge vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffen Sulfosäuren und oxydirt die anwesenden phenolartigen Körper. Somit stellt der Säuretheer eine Auflösung all dieser Reactionsproducte in überschüssiger, durch Reactionswasser verdünnter Schwefelsäure vor.

Die Abfalllaugen hingegen sind als eine Lösung, beziehungsweise Emulsion von Natronseifen der Naphthensäuren, Natronsalzen von aromatischen Sulfosäuren und phenolartigen Körpern, sowie auch kleinerer oder grösserer Mengen schwefelsauren Natrons in überschüssiger Lauge zu betrachten.

Betreffs der Nutzbarmachung der Abfallproducte der Erdöl-

reinigung sind — abgesehen von der Regeneration derselben zu Schwefelsäure und Aetznatron — unzählige Vorschläge gemacht worden, die auch theilweise in die Praxis übergegangen sind, jedoch keinesfalls zu einer allgemein angenommenen und durchgeführten Utilisirung derselben geführt haben. Es ist hier nicht am Platze, auf alle diese Vorschläge näher einzugehen und soll bloss auf die einschlägige Literatur, soweit sie überhaupt praktisch durchführbare Processe behandelt, hingewiesen werden [1]).

Die Abfalllaugen verdienen meiner Ansicht nach ein ganz besonderes Interesse, denn sie enthalten den allergrössten Theil der in den Erdöldestillaten befindlichen Erdölsäuren in Form ihrer Natronsalze theils in Lösung, theils mit dieser Lösung emulsionirt und es ist mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden, diese organischen Säuren aus ihnen abzuscheiden. Die Vorschläge Charitschkoff's, diese Säuren, beziehungsweise ihre Salze als Holzconservirungsmittel, besonders zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen zu benutzen, verdienen die grösste Aufmerksamkeit, aber es ist nicht zu leugnen, dass eine solche Verwerthung doch nur eine locale sein könnte und der Consum die Production bei Weitem nicht erreichen würde. Wir müssen uns deshalb um eine allgemeinere Nutzbarmachung interessiren und ich glaube, das Desideratum einer solchen wäre gefunden, wenn es gelingen würde, das Rohproduct in eine Form zu bringen, in der es das Oleïn der Seifenindustrie ersetzen könnte. Bei sonst gleicher Qualification im Vergleiche mit Oleïn könnte das Product bei einem Preise

[1]) Grotowsky, Verwendung der Abfalllaugen der Mineralölfabr., Wagner's Jahresber. 1878, S. 1192; W. P. Jenny, Darstellung eines harzartigen Körpers aus Abfallsäure, Wagner's Jahresber. 1879, S. 1134; Thompson, Rave, Verwerthung der Abfallsäure, Wagner's Jahresber. 1888, S. 76; Chem.-Ztg. Rep. 1888, S. 43; Scheithauer, Verwerthung der Abfallsäure, J. Ver. thüring. Mineralölindustr. 1888; Wagner's Jahresber. 1890, S. 70; Veith, Schestopal, Verwerthung d. Abfallprod. d. Mineralölraffin., Chem.-Ztg. Rep. 1891, S. 16; Dingl. polyt. Journ. 279, 21; Helmers, Erzeugung von Thumenolen, Chem.-Ztg. 1891, S. 772; 1893, S. 72; 1894, S. 1283; 1895, S. 1470; Zaloziecki, Untersuchung der Abfalllaugen, Dingl. polyt. Journ. 1893, S. 258; Dieckhoff, Thumenole im Erdöl, Dingl. polyt. Journ. 287, 41 (1893); Spiegel, Gewinnung von Thumenolen, Dingl. polyt. Journ. 287, 42 (1893); Darstellung von Sulfosäuren aus Petroleum, Chem.-Ztg. 1894, S. 841; Ueber organische Holzconservirungspräparate, Chem. Revue 1895, S. 16; Gewinnung von Sulfosäuren aus Naphthaproducten, Chem. Revue 1896, S. 34; Frash, Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Abfallsäure, Chem.-Ztg. 1896, S. 747; Charitschkoff, Ueber Naphthasäuren und ihre Salze. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 645, 691; Lidow, Türkischrothöl aus Naphthensäuren, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 224; Lissenko, Ueber die Regeneration der Abfalllaugen in Baku. Trudy Bak. techn. Obschtsch. 1897, S. 645; Chem.-Ztg. Rep. 1898, S. 152; Zaloziecki, Verwerthung der Abfallsäure, Chem. Revue 1898, S. 27; Charitschkoff, Dasselbe, Chem. Revue 1898, S. 116; Heinrici, Dasselbe, Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 525; Charitschkoff, Imprägniren von Holz, Chem. Revue 1899, S. 137, 153.

von 20 Mk. pro Doppelcentner mit ersterem in Concurrenz treten, was für den Fabriksrayon von Baku allein einen Umsatz von etwa 5 Mill. Mk. jährlich ergäbe. — Meines Wissens verwenden heute schon einige Seifenfabriken in Russland Naphthensäuren als Oleïnsurrogat, doch muss ich bekennen, dass ich mich mit dieser Verwendung nicht einverstanden erkläre, denn erstens ist es bis jetzt noch nicht gelungen, den Erdölsäuren ihren unangenehmen Geruch zu benehmen, und zweitens haben sie die schlechte Eigenschaft, nur Schmierseifen zu bilden. — Ich glaube aber, dass der üble Geruch dieses Productes keine Eigenschaft der Säuren, sondern bloss eine Folge von beigemengten, wahrscheinlich nur in geringer Menge vorhandenen Substanzen ist, und dass es gelingen müsste — etwa durch Einführung neuer Atomgruppen — den Säuren die Fähigkeit zu verleihen, feste Seifen mit Alkalien zu bilden.

Alles dies sind bloss Vermuthungen, die zu beweisen ich nicht im Stande bin und ich führe sie auch nur deshalb an, um Fingerzeige zu geben, in welcher Richtung eventuell eine Nutzbarmachung dieser werthvollen Abfälle anzugreifen wäre.

Geschichtliche Entwicklung der Naphthen-Chemie.

Es ist bereits weiter oben angedeutet worden, dass zuerst im Jahre 1874 von Hell und Medinger[1]) im walachischen Erdöl sauerstoffhaltige Körper nachgewiesen wurden, denen sie den Namen „Petrolsäuren" gaben, ohne dass es gelungen wäre, ihre chemische Constitution zu erforschen, jedoch dadurch der Impuls zu einer langen Reihe von Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Naphthen-Chemie gegeben war. Bald folgten mehrere Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe selbst, die aber im Anfange nur mit grossen Schwierigkeiten durchgeführt werden konnten, weil es keine leichte Aufgabe ist, aus einem Gemische unzähliger Homologen und Isomeren von Kohlenwasserstoffen, wie es das Erdöl vorstellt, die einzelnen Glieder in reinem Zustande abzuscheiden, und dazu gesellte sich noch der Uebelstand, dass diese Kohlenwasserstoffe bei ihrer Constitutionsbestimmung, die meist bei hohen Temperaturen vorgenommen werden musste, ausserordentlich zu Isomerisationen und Polymerisationen neigen. — Als es später gelang, die Körper synthetisch darzustellen, machte die Kenntniss der Naphthen-Chemie grosse Fortschritte, trotzdem aber sind wir heute noch nicht in der Lage, uns ein völlig klares Bild von dem Aufbaue der unter dem Namen „Naphthene" zusammengefassten Kohlenwasserstoffe zu bilden, um so weniger, als die Forschung gelehrt hat, dass man es in diesem Falle mit einem Gemische zahlreicher Homologen und Isomeren mehrerer chemischer Systeme zu thun hat, denen jedenfalls allen die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome zukommt; der fünf- und sechsgliedrige Kern ist bereits mit Sicherheit nachgewiesen, doch ist es keinesfalls ausgeschlossen, dass auch andere Systeme in dem Naphthengemische vorkommen können.

Beilstein und Kurbatoff[2]) waren die Ersten, die sich mit einer eingehenden Untersuchung des Erdöls der Halbinsel Apscheron

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1216. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 5, 238, 307; Ber. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1818, 2028; Wagner's Jahresber. 1880, S. 847.

in Bezug auf seine chemische Natur befassten, denn die Arbeiten Eichler's[1]), die bereits sechs Jahre früher durchgeführt wurden, hatten zu wenig wissenschaftlichen Charakter, um als Grundlage für spätere Forschungen zu dienen.

Es gelang den beiden Forschern, aus dem Erdöl ein Kohlenwasserstoffgemisch zu isoliren, welches sich als Gemisch zahlreicher Homologen und Isomeren der Form C_nH_{2n} erwies. Diese Kohlenwasserstoffe hatten einen ausgesprochen gesättigten Charakter und es schien mit Rücksicht auf ihre sonstigen Eigenschaften, dass man es hier mit hexahydrirten Benzolabkömmlingen zu thun habe. Solche Körper hatte Wreden[2]) schon im Jahre 1877 synthetisch dargestellt, weshalb sie meist als Wreden'sche Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden.

Solche hydrogenisirte Benzolhomologen entstehen beim Erhitzen der betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor in geschlossenen Gefässen auf 150 bis 280° und es wurden von Wreden auf diese Weise folgende Homologe erhalten:

	Siedep.	Specif. Gew. bei 0°
Hexahydrobenzol, C_6H_{12}	69°	0,760
Hexahydrotoluol, C_7H_{14}	97°	0,772
Hexahydroxylol, C_8H_{16}	118°	0,777
Hexahydrocumol, C_9H_{18}	135—138°	0,790
Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$	153—158°	0,802

Wreden stellte sich den Mechanismus der Reaction derart vor, dass die doppelten Bindungen im Benzolkern aufgelöst werden und sich an jedes Kohlenstoffatom ein zweites Wasserstoffatom anlagert. — Diese Annahme, welche für die Entwicklung der Naphthen-Chemie später sehr verhängnissvoll werden sollte, weil sie zu grossen Irrthümern führte, war leider nicht richtig und es wurde erst viele Jahre später constatirt, dass bei der Reaction viel complicirtere Vorgänge stattfinden, die sogar zu einer Umlagerung des sechsgliedrigen Benzolkerns in einen fünfgliedrigen Kern führen.

Von grosser Bedeutung für die spätere Forschung auf dem Gebiete der Chemie der Petroleumkohlenwasserstoffe war auch die Bemerkung Wreden's, dass diese Körper bei Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure in Nitroproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe übergehen. Diese Reaction wurde von Beilstein und Kurbatoff auf mehrere Fractionen der Apscheronschen Naphtha angewandt und dabei auch in der That Nitroproducte aroma-

[1]) Bull. soc. nat. Moscou 4, 274 (1874); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 14, 237. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1877, S. 242; Ann. Chem. 187, 163.

tischer Kohlenwasserstoffe — allerdings bloss in geringer Ausbeute — erhalten; die Fraction 115 bis 120° gab z. B. bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,44 Trinitroxylol vom Schmelzpunkte 176°.

Schützenberger und Jonin[1]) kamen auf Grund ihrer Untersuchungen zu übereinstimmenden Resultaten und schlugen damals für die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls den Namen „Paraffene" vor, der ihre Inactivität gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure ausdrücken sollte. — Wir werden später sehen, dass diese Inactivität gar nicht so gross ist, wie man anfangs dachte.

Im Jahre 1883 begann Markownikoff eine grosse Serie von Arbeiten über die Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Apscheron, welche heute noch fortgesetzt wird, und wir verdanken diesem Forscher den grössten Theil aller unserer Kenntnisse über die Naphthene, denen er ihren Namen gab. Während der 17 Jahre, die seither vergingen, war Markownikoff einige Male genöthigt, seine Ansichten über die Natur dieser Körperclasse zu ändern, was er stets mit Beiseitelassung jeglichen falschen Ehrgeizes that, wodurch seinen Forschungen besonders grosser Werth verliehen wurde und was sie naturgemäss ausserordentlich förderte. Seine erste Untersuchung, die er in Gemeinschaft mit Ogloblin[2]) durchführte, brachte ihn zu dem Schlusse, dass die Ansichten Beilstein's und Kurbatoff's falsch seien, da man es in diesem Falle nicht mit hexahydrogenisirten Benzolabkömmlingen, sondern mit einer ganz neuen Classe von Kohlenwasserstoffen der Form C_nH_{2n} zu thun habe, denen er den Namen „Naphthene" entsprechend ihrer Abstammung von der Naphtha gab.

Die beiden Forscher stützten damals ihre Ansicht auf die Thatsache, dass es ihnen nicht gelang, eine Nitrirung mittelst Salpeter-Schwefelsäure zu erzielen. Die Fraction des Erdöls vom Siedepunkte 116 bis 120° lieferte z. B. nach zehntägiger Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure im Wasserbade bloss so viel Trinitroisoxylol, dass diese Menge auf Hexahydroisoxylol umgerechnet 0,5 Proc. der angewandten Kohlenwasserstoffmenge entsprach; eine zweite Fraction vom Siedepunkte 135 bis 140° (Nononaphthen) lieferte bei gleicher Behandlung sogar nur ein Aequivalent vom Nitroproducte, welches 0,3 Proc. Hexahydromesitylen gleichkam. Der Erfolg bei der Nitrirung liess die Annahme gerecht erscheinen, dass diese geringen Mengen Nitroproducte lediglich von Verunreinigungen des Erdöls durch aromatische Kohlenwasser-

[1]) Compt. rend. 91, 823; Ber. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 2428. —
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 237, 307; Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 1873.

stoffe herrühren, welche ja von mehreren Forschern im Erdöl von Apscheron und in seinen Destillaten aufgefunden wurden. — Ausserdem hatte Baeyer[1]) constatirt, dass Hexahydromesitylen beim vorsichtigen Erwärmen mit rauchender Salpetersäure völlig in Trinitromesitylen übergeführt wird, mit welcher Erscheinung sich die Annahme nicht vereinigen liess, die fraglichen Petrolkohlenwasserstoffe seien Hexahydrobenzole.

Durch eine Arbeit Konowaloff's erhielt allerdings die Sachlage eine neue Wendung, als er die Arbeiten Baeyer's wieder aufnahm und fand, dass weder Hexahydropseudocumol noch Hexahydromesitylen bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure oder einem Salpeter-Schwefelsäuregemische nennenswerthe Mengen von Nitroproducten liefere.

Diese Entdeckung bewog Markownikoff[2]), seine Arbeiten über die Constitutionsbestimmung der Naphthene von Neuem aufzunehmen. Die Resultate, die er damals in Gemeinschaft mit Spady erhielt, stimmten ihn völlig um, und er schloss sich selber der Ansicht an, dass es zum Mindesten nicht ausgeschlossen sei, Naphthene und Hexahydrobenzole als identische Körper zu betrachten. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe des Apscheroner Erdöls in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, wenn man sie im geschlossenen Rohre mit Schwefel auf 210 bis 230° erhitzt, und da bei dem Processe Schwefelwasserstoff auftritt, musste auf eine Dehydrogenisirung geschlossen werden. Allerdings konnte eine Constitutionsbestimmung bei so hoher Temperatur und dem mit der Reaction verbundenen Druck keinesfalls als verlässlich betrachtet werden, weil dabei eine moleculare Umlagerung nach erfolgter Dehydrogenisirung nicht ausgeschlossen ist. — Die Wahrscheinlichkeit für einen glatten Verlauf der Reaction wuchs durch die Untersuchungen M. Konowaloff's[3]), welche zeigten, dass zwischen synthetischem Hexahydropseudocumol und Nononaphthen des Erdöls in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften gar kein Unterschied existire. Später wurde von demselben Forscher die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Nononaphthen studirt und festgestellt, dass hierbei secundäre und tertiäre Nitroproducte entstehen, denen jedenfalls folgende Constitutionen zukommen:

	$C.NO_2.CH_3$		$CH.CH_3$		$CH.CH_3$
CH_2	$CH.CH_3$	CH_2	$C.NO_2.CH_3$	CH_2	$CH.CH_3$
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
	$CH.CH_3$		$CH.CH_3$		$C.NO_2.CH_3$

[1]) Ann. Chem. 155, 275. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1887, S. 516. — [3]) Ebend. 1887, S. 255; 1893, S. 422.

Bis zum Jahre 1890 wurden von mehreren Forschern weitere Beiträge zur Kenntniss der Naphthene geliefert, welche alle die Anschauung unterstützten, dass diese Körperclasse als hexahydrirte Benzolabkömmlinge aufzufassen sei. Obgleich diese Arbeiten sämmtlich von grossem Werthe für die Sache waren, soll hier nur auf die einschlägige Literatur hingewiesen werden, weil der grösste Theil dieser Arbeiten lediglich eine Bestätigung der Anschauungen bildete, die im Vorhergehenden angeführt sind [1]).

Eine neue Wendung erhielt der Forschungsgang, als Kishner [2]) die Arbeiten Wreden's revidirte, wobei sich vor Allem herausstellte, dass Letzterer kein reines Material in Händen hatte und dass ferner die Reaction keinesfalls so einfach verläuft, wie bis damals angenommen wurde, sondern wahrscheinlich auch moleculare Umlagerungen stattfinden. Es wurde ein Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, vom Siedepunkte 69 bis 71° und dem specif. Gew. 0,7473 bei 0° erhalten, der aber beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure keinesfalls Nitrobenzol lieferte, wie es Wreden für sein Hexahydrobenzol angegeben hatte.

Diese Beobachtung wurde gestützt durch eine Arbeit Markownikoff's [3]), der schon zwei Jahre früher die Vermuthung aussprach, dass die Naphthene nicht bloss als hexahydrirte Benzole, sondern auch als ihnen isomere Polymethylene aufgefasst werden könnten. Er kam damals zu diesem Schlusse durch die Resultate, die er bei der synthetischen Darstellung des Heptanaphthens aus Suberon erhielt. Durch Reduction dieses Ketons von der Zusammensetzung $C_6H_{12} = CO$ wurde der Alkohol $C_7H_{13} = OH$ und aus diesem der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} erhalten; letzterer siedet bei 99 bis 101°, besitzt das specif. Gew. 0,7809 bei 0°, weist daher die Eigenschaften des von J. Milkowsky [4]) aus kaukasischer Naphtha isolirten Heptanaphthens C_7H_{14} auf. Gleich diesem besitzt er auch die Fähigkeit, ein Heptanaphthylen C_7H_{12}

---

[1]) Gustavson, Verhalten des amerik. und kaukas. Erdöls zu Bromaluminium, Ber. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2619; 1883, S, 2295; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1881, S. 149; 1883, S. 51, 58, 61, 401; Mendelejeff, Zus. d. kaukas. Naphtha, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1881, S. 455; 1883, S. 367; Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1882, S. 354; 1883, S. 237, 307, 340; Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 1873; Markownikoff, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 186; Markownikoff und Pautinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1886, S. 256; Schützenberger, Bull. soc. chim. **37**, 3 (1882); Jakowkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 294; Konowaloff, ebend. 1884, S. 296; Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref. 186; Milkowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1885, S. 37; Ber. deutsch. chem. Ges. 1885, Ref. 187; Putochin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1886, S. 256; Konowaloff, Ber. deutsch. chem. Ges. 1887, Ref. 570; Krämer u. Böttcher, ebend.. 1887, S. 595; Sokoloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1887, S. 587, 599. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891; S. 20; 1892. S. 450. — [3]) Ebend. 1890, S. 77. — [4]) Ebend. 1885, S. 37.

zu liefern, doch hat dieses den auffallend hohen Siedepunkt von 115°. — Auf Grund dieser Erscheinung glaubte damals Markownikoff annehmen zu können, dass bei dem Processe eine Isomerisation vor sich gegangen sei, wobei der Typus des Hexahydrobenzolabkömmlings in jenen eines Polymethylens überging. Wenn sich diese Annahme auch nicht bewahrheitete, sondern spätere Untersuchungen[1]) zeigten, dass dieser Kohlenwasserstoff Hexahydrotoluol sei, so kam doch immerhin die Ansicht dieses auf dem Gebiete der Naphthen-Chemie hervorragenden Gelehrten damals schon zum Ausdruck, dass derlei Structurisomere der hexahydrirten Benzolabkömmlinge existiren müssen.

Thatsächlich ist der aus Suberon dargestellte Kohlenwasserstoff C_7H_{14} vom Siedep. 99 bis 101° identisch mit Heptanaphthen des Erdöls und da das Suberon folgende vier Structurformeln besitzen kann, können dieselben auch für das Heptanaphthen gelten[2]):

```
CH2—CH2—CH2\               CH2—CH2\
|            >CH           |        >CH . C2H5
CH2—CH2—CH2/               CH2—CO /

      CH2
CH2/    \CH2                    CH2
 |       |                CH2<  >CH . C3H7
CH2\    /CH . CH3               CO
      CO
```

Somit fing die Ansicht an, Wurzel zu fassen, dass die Naphthene nicht unbedingt hexahydrirte Benzole sein müssen, sondern, wenn auch nicht durchwegs, Isomere derselben vorstellen können. Dieser Gedanke erhielt eine starke Stütze durch die Arbeiten O. Aschan's[3]), der sich besonders mit der Chemie der Naphthensäuren beschäftigte. Nachdem er nachgewiesen hatte, dass dieselben Carbonsäuren der Naphthene seien, versuchte er durch Hydrirung der Benzoësäure zu der entsprechenden Naphthensäure zu gelangen. Diese Synthese gelang auch in der That[4]), es wurde eine Säure $C_7H_{12}O_2$ dargestellt, doch hatte diese gar nichts gemein mit der Naphthensäure von gleicher Zusammensetzung; sowohl Siedepunkte als auch specifische Gewichte zeigten grosse Differenzen, und während die synthetische Säure bei gewöhnlicher Temperatur fest war, erstarrt die natürliche Naphthensäure nicht einmal bei —40°.

---

[1]) Spindler und Negoworoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1892, S. 364; Compt. rend. 115, 462 (1892). — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 806, 808; Ann. Chem. Pharm. 199, 148. — [3]) Lieb. Ann. Chem. 271, 231 (1892); Ber. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1864, 2617; 1892, S. 886. — [4]) Fast gleichzeitig erhielt Markownikoff diese Säure auf anderem Wege, Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 370.

Damit war also erwiesen, dass die Heptanaphthensäure keinen völlig hydrirten Benzolkern besitzt, und Aschan sprach damals die Ansicht aus, dass die Naphthene nicht als Hexahydrobenzole, sondern als Polymethylene aufzufassen seien. Diese Ansicht verdiente die allergrösste Beachtung, denn bis damals war eine Einheitlichkeit der bekannten Naphthene keinesfalls nachgewiesen worden, so dass die Behauptung keinen Einspruch zuliess, man habe es in diesem Falle mit einem Gemisch von mehreren isomeren Typen zu thun, unter denen neben dem Sechsring auch der Fünfring, eventuell sogar noch andere Ringsysteme vertreten sein können. — Es ist richtig, dass bei den meisten Constitutionsbestimmungen die Naphthene in Benzolabkömmlinge übergeführt wurden, doch in Anbetracht dessen, dass dies stets bei hohen Temperaturen geschah, lässt sich daraus gar kein Schluss auf ihre Structur ziehen, um so weniger, als moleculare Umlagerungen bei diesen Processen mit Sicherheit festgestellt wurden.

Es wurde bereits weiter oben darauf hingewiesen, dass Kishner die Versuche Wreden's wiederholte und ziemlich abweichende Resultate beim Hydriren von Benzol mit Jodwasserstoff erhielt. Er vermuthete eine Isomerisation und richtete deshalb seine Aufmerksamkeit auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, den Baeyer aus der Pimelinsäure synthetisch erhalten hatte. Das Kalksalz dieser Säure geht bei der trockenen Destillation in das Keton

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CO \end{array}$$

über, welches durch den Alkohol in den Kohlenwasserstoff übergeführt werden kann, der alle Eigenschaften eines Polymethylens besitzt. Bei Vergleichung des sogenannten Hexahydrobenzols Wreden's mit diesem Kohlenwasserstoffe kam Kishner[1]) zu dem Schlusse, dass ersteres überhaupt keinen Sechsring besitzt, sondern Methylpentamethylen sei.

Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 71 bis 73°, besitzt das specifische Gewicht 0,7648 bei $\frac{0^0}{0^0}$ und 0,7488 bei $\frac{20^0}{4^0}$; moleculares Brechungsvermögen $M_D = 27{,}80$ (berechnet für C_6H_{12} $= 27{,}66$).

Die Arbeiten von Markownikoff und Konowaloff[2]) bestätigten dies völlig, und damit war es erwiesen, dass der Benzolkern unter Einwirkung von Jodwasserstoff bei hohen

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 375; 29, 210, 531, 584; Chem.-Ztg. 1897, S. 491, 953. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 125; Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1234.

Temperaturen in einen fünfgliedrigen Kern übergehen kann. Dieser Uebergang ist jedenfalls kein sofortiger, sondern es entsteht vorerst Hexamethylen, welches weiter in Pentamethylen umgewandelt wird. Die Versuche haben nämlich gezeigt, dass das Jodid des Hexanaphthens leicht in Methylpentamethylen überzuführen ist[1]), woraus man den Vorgang beim Hydrogenisiren von Benzol in der Weise erklären könnte, dass durch Einwirkung von HJ zuerst das Jodid des Hexamethylens und aus diesem erst durch weitere Umlagerung das Methylpentamethylen gebildet wird.

Durch diese für die Entwicklung der Naphthen-Chemie epochalen Arbeiten war die Forschung in ganz andere Bahnen gelenkt worden und von dem Gedanken emancipirt, die Naphthene müssten etwas gemein haben mit hexahydrirten Benzolen. Es erübrigte noch den Uebergang des Sechsringes in den Fünfring zu studiren und andererseits den Beweis zu erbringen, dass dieses sogenannte Methylpentamethylen auch wirklich einen Fünfring besitzt.

Markownikoff und Palgunoff[1]) hatten aus dem Alkohol

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2\diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad >CH.OH \\ \quad CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$

ein Methylpentamethylen dargestellt, dessen Siedepunkt bei 71,5 bis 72° liegt, und welches ein specifisches Gewicht von 0,76829 bei 0° besitzt, während Tschitschkin, von dem entsprechenden Amin ausgehend, einen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 70 bis 72° mit dem specif. Gew. 0,76615 bei 0° erhielt.

Der Beweis dafür, dass im synthetischen „Hexahydrobenzol" in der That ein Fünfring vorhanden sei, wurde von Kishner[2]) erbracht, welcher in dem Kohlenwasserstoffe die Anwesenheit der tertiären Gruppe $>$ CH — nachwies. Beim Nitriren mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,075 nach Konowaloff's Methode werden nämlich etwa 15 Proc. in ein Nitroproduct übergeführt, welches identisch ist mit dem von Markownikoff, Konowaloff und Miller aus Erdöl erhaltenen Producte:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad >C(NO_2).CH_3. \\ CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$

Ferner resultirt bei der Oxydation mit rother Salpetersäure: Ameisen-, Essig-, Bernstein- und Glutarsäure[3]), welche Reaction ebenfalls bei Annahme des Fünfringes durch folgendes Schema ausgedrückt werden kann:

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 125. — [2]) Ebend., 1897; Chem.-Ztg. 1887, S. 491, 953. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1803 (1898).

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad > CH-CH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \ldots \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array} + H.COOH$$

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad > CH-CH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \ldots \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + CH_3.COOH$$

B. Bruhn[1]) hat sich in neuester Zeit dahin geäussert, dass die Naphthene durchwegs als Homologe des Pentamethylens aufzufassen seien und der Umstand, dass sie häufig in Benzolabkömmlinge übergeführt werden können, lediglich auf Umlagerungen bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Solche Umlagerungen werden durch die Länge der Seitenketten sehr begünstigt und darin glaubt Bruhn die Ursache annehmen zu können, dass gerade bei der Constitutionsbestimmung der niedrigeren Glieder häufig der Fünfring constatirt wurde.

Es gelang Markownikoff, das Octonaphthen durch Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohre allmählich in m-Xylol überzuführen, welcher Vorgang nach Bruhn in der Weise zu erklären wäre, dass der Fünfring an einer Stelle gesprengt wird und, während der Schwefel den Dehydrogenisirungsprocess besorgt, ein Aufrollen der nunmehr mit einer freien Valenz ausgestatteten Kohlenstoffatome nach aussen hin stattfindet, wobei das an der Sprengstelle befindliche C-Atom in das mittlere C-Atom der Seitenkette unter Bildung des Benzolkerns eingreift.

Aus Octonaphthen entsteht somit m-Xylol nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ H_2C - | - CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH \\ H_3C.C \diagup \quad \diagdown C.CH_3 \\ HC \diagdown \quad \diagup CH \\ CH \end{array} + 6H.$$

Ebenso geht Nononaphthen in Pseudocumol über:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ H_2C - CH.CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH \\ H_3C.C \diagup \quad \diagdown C.CH_3 \\ H_3C.C \diagdown \quad \diagup CH \\ CH \end{array} + 6H.$$

Bei Annahme des Fünfringes für die Naphthene liesse sich auch ihre Bildung in der Natur aus dem Fette von Seethiercadavern nach der Engler-Höfer'schen Hypothese leicht erklären, sobald man Oelsäure als Ausgangsmaterial der eigentlichen Erdölbildung betrachtet.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1803 (1898); Chem.-Ztg. 1898, S. 900.

Nimmt man für die Oelsäure eine doppelte Bindung in der Mitte an [1]), so lässt sich leicht einsehen, dass durch Wirkung der geologischen Agentien, wie Zeit, Wärme, Druck etc., diese gesprengt wurde, und ohne dass Oxydationsprocesse vor sich gegangen wären, eine Ringschliessung stattfand. Nach der Baeyer'schen Spannungstheorie hätte bei einer solchen Ringschliessung der Fünfring die meiste Begünstigung für seine Bildung.

Die Oelsäure, welche aus dem Fette durch Abspaltung von Glycerin entstand und nachher die Carboxylgruppe durch Freiwerden von CO_2 verlor, konnte dabei auf zweierlei Art in Naphthene übergeführt werden; entweder das Molecül der Säure geht ganz aus einander und die freien Kohlenstoffatome schliessen mit dem fünften C-Atom den Ring, wobei folgende Körper entstehen:

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7.COOH \begin{cases} \nearrow CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.\underbrace{CH.CH_2.CH_2CH_2.CH_2}_{\text{Nononaphthen}} \\ \searrow \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH}_{\text{Octonaphthen}}.CH_2.CH_2.CH_3 \end{cases}$$

oder aber die Ringbildung findet nur einmal statt, wobei das fünfte Kohlenstoffatom, von der doppelten Bindung aus gerechnet, die Ringbildung veranlasst, indem es ein Wasserstoffatom an die neben der doppelten Bindung freigewordene Valenz abgiebt und so Körper der Fettreihe bildet, die in sich einen Fünfring enthalten.

Natürlich sind durch die Möglichkeit, dass mehrere isomere Oelsäuren in Action treten, sowie durch den Charakter der Reaction die Chancen für die Bildung zahlreicher Homologen und Isomeren vorhanden.

So geistvoll auch die Auseinandersetzungen Bruhn's genannt werden müssen, so ist seine Anschauung bezüglich des einheitlichen Charakters der Naphthene dennoch falsch, denn es unterliegt heute gar keinem Zweifel mehr, dass ausser dem Fünfringe auch der Sechsring vertreten ist. Diese Annahme hat gerade erst vor Kurzem abermals eine Stütze erhalten, nachdem es Aschan [2]) gelang, aus der bei 80° siedenden Fraction der Apscheronschen Naphtha Adipinsäure in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten (diese Reaction wurde schon vorher von Markownikoff vermuthet). Der Naphthakohlenwasserstoff (Hexanaphthen) wird zu diesem Zwecke mit der 10fachen Menge Salpetersäure vom specif. Gew. 1,42 in einer Retorte mit aufgesetztem Rückflusskühler erhitzt. Nach 50- bis 60stündiger Einwirkung werden

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 173 (1894). — [2]) Ebend. 32, 1769 (1899).

die entweichenden Gase hell und man destillirt den Retorteninhalt bis auf etwa ein Viertel des Volumens ab; beim Eindampfen des Rückstandes auf dem Wasserbade erhält man eine weisse Krystallmasse, die mit dem gleichen Volumen Wasser verrieben und nach 12 Stunden abgesaugt wird. Hierauf löst man die Krystalle in der eben nöthigen Menge Ammoniak (25 proc.), schüttelt zweimal mit Aether aus, erhitzt zum Sieden und säuert mit Salzsäure an. Beim Erkalten krystallisirt die Adipinsäure in grossen, glanzlosen Blättern aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser bei 149,5° schmelzen und reine Adipinsäure vorstellen.

Durch diese Reaction ist die Anwesenheit von Hexamethylen bewiesen.

Nach dem heutigen Stande der Forschung sind somit die Naphthene des Erdöls als Kohlenwasserstoffe aufzufassen, die zum Mindesten drei verschiedenen Systemen angehören, welche abgeleitet werden können: 1. von den hexahydrirten Benzolen, 2. von einem fünfgliedrigen Kohlenstoffkern (Pentamethylen), und 3. von einem sechsgliedrigen Kern (Hexamethylen).

Allgemeine Eigenschaften der Naphthene und ihrer Derivate.

Ihrer chemischen Structur nach stehen die cyklischen Polymethylene zwischen den Fett- und aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche Uebergangsstellung auch in allen ihren Reactionen Ausdruck findet. Der Uebergang von der offenen Kohlenstoffkette zum geschlossenen Benzolring durch die cyklische Anordnung der Kohlenstoffatome im Kerne der Polymethylene wird durch folgende Structurformeln veranschaulicht:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$$

Normales Hexan

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2—CH_2—CH_2 \end{array}$$

Hexanaphthen

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{array}$$

Benzol

Dieser Uebergang wird in der That durch das Experiment bewiesen, denn es gelingt leicht, von Kohlenwasserstoffen mit

offener Kette durch die cyklischen Polymethylene zu Benzolabkömmlingen zu gelangen, wenn man Dibromide der ersteren in Lösung von Toluol mit Natrium behandelt und die entstehenden cyklischen Kohlenwasserstoffe im geschlossenen Rohre mit Schwefel erhitzt[1]):

$$Br.CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Br + Na_2 = 2NaBr + \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} - 6H = \begin{array}{c} CH \\ HC \quad CH \\ HC \quad CH \\ CH \end{array}.$$

Im Allgemeinen lehnen sich die Naphthene in ihren Eigenschaften mehr an die Paraffine als an die aromatischen Kohlenwasserstoffe an. Sie sind sehr beständig gegen die meisten Reagentien mit Ausnahme der Halogene, mit denen sie leicht in Reaction treten. Mit verdünnter Salpetersäure liefern sie gleich den Fettkohlenwasserstoffen beim Erwärmen Nitroproducte, während durch concentrirte Salpetersäure weitgehende Oxydationsprocesse eingeleitet werden. Die Nitroproducte können zu Amiden reducirt und in Ketone umgewandelt werden. Eine Eigenschaft, die sie den Paraffinen besonders nahe bringt, besteht darin, dass die secundären Verbindungen leicht in ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n-2} übergehen.

Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Chamäleonlösung wirkt sowohl in neutralem als auch in alkalischem Zustande äusserst schwach auf Naphthene; erst nach mehrwöchentlicher Einwirkung bei 40° kann eine schwach oxydirende Wirkung bemerkt werden.

Salpetersäure wirkt hingegen besonders beim Erwärmen stark oxydirend, wobei Säuren der Fettreihe entstehen; so geht z. B. Hexanaphthen beim Erhitzen mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,42 allmählich in Adipinsäure über. Da Pentamethylen bei gleicher Behandlung Glutarsäure liefert, scheinen die cyklischen Polymethylene bei der Oxydation zweibasische Säuren zu geben, wobei gleichzeitig die ringförmige Bindung gelöst wird.

---

[1]) Perkin jun., Journ. chem. soc. 53, 213 (1888), siehe auch: E. Haworth und W. Perkin jun., Chem.-Ztg. 1894, S. 787; Markownikoff und Spady, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1887, S. 516.



Einwirkung von Jodwasserstoff[1]).

Jodwasserstoff wirkt auf die cyklischen Polymethylene und ihre Derivate meist isomerisirend und polymerisirend. Lässt man auf die Amidopolymethylene HJ vom specif. Gew. 1,7 im geschlossenen Rohre bei etwa 250° einwirken, so wird ein Theil der Kohlenwasserstoffe abgeschieden und in der Regel ein zweiter isomerisirt; so geht z. B. Amidohexanaphthen in Hexanaphthen und Methylpentamethylen unter gleichzeitiger Abscheidung von normalem Hexan über. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man die Chloride unter denselben Bedingungen mit Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,9 unter Zusatz von rothem Phosphor behandelt. In beiden Fällen entstehen ausserdem Condensationsproducte, deren Menge mit der Stärke der Jodwasserstoffsäure zunimmt. Somit findet beim Erhitzen von Hexanaphthenamid und -chlorid mit HJ sowohl eine Abspaltung des Kohlenwasserstoffs, als auch Isomerisation eines Theiles desselben zu Methylpentamethylen unter gleichzeitiger Umwandlung eines anderen Theiles in Hexan statt. Der Isomerisationsprocess ist jedoch ein begrenzter, denn wenn man das bei der Reaction intact gebliebene Hexanaphthen abermals mit HJ behandelt, findet keine Umlagerung mehr statt.

Aus diesen Isomerisationsvorgängen lässt sich ein Schluss auf den Verlauf des Processes ziehen, der bei der Hydrogenisirung des Benzols mit Jodwasserstoff stattfindet, und der so gedacht werden kann, dass im ersten Stadium des Processes aus dem Benzol Cyklohexan entsteht, welches als solches oder in Form seiner Derivate weiter in Hexamethylen und Methylpentamethylen umgelagert wird[2]). — Das gleichzeitige Auftreten von normalem Hexan bei der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_nH_{2n} + J^2 = (C_nH_{2n-1})_2 + HJ,$$

wobei das bei der Reaction abgeschiedene Jod anfangs ungesättigte Kohlenwasserstoffe abspaltet, die unter der Einwirkung von Jodwasserstoff in gesättigte übergehen.

Einwirkung von Brom.

Brom wirkt auf die Naphthene sowohl beim Erwärmen als auch bei gewöhnlicher Temperatur unter HBr-Abscheidung; im Dunkeln verläuft die Reaction gar nicht, sehr energisch hingegen im directen Sonnenlicht.

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 180. — [2]) Kishner, ebend. 29, 588, 595; Journ. prakt. Chem. 56, 364.

Die Reaction von Gustavson[1]), d. h. Einwirkung von Brom in Gegenwart geringer Mengen Aluminiumbromid ist auf alle Naphthene anwendbar. Nach Markownikoff[2]) geht die Reaction um so leichter vor sich, je weniger complicirt die Seitenketten des Kernes sind und dürfte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_{12-n}Br + Br_{12-n} = C_6Br_{6-n} + 6\,HBr.$$

Die Wirkung des Broms erstreckt sich somit bloss auf die Wasserstoffatome des cyklischen Kernes, welcher dabei in einen Benzolkern umgelagert wird, in dem alle H-Atome durch Brom substituirt sind, wogegen die Seitenketten intact bleiben. Ferner können bei der Reaction Umlagerungen stattfinden.

Nach Zelinsky und Posipkin[3]) besitzen die Endproducte der Reaction folgende Zusammensetzung:

$$C_nH_{2n}\,.\,AlBr_3.$$

Sie stellen meist orangegelbe Flüssigkeiten vor, die sich mit Wasser zersetzen lassen, und zwar zerfallen hierbei die Bromproducte der Pentamethylene leichter als jene der Hexamethylene.

Chloride.

Chlor wirkt auf die Naphthene sowohl in der Wärme als auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Mono- und Polysubstitutionsproducten; lässt man Chlor im directen Sonnenlicht auf die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe wirken, so verläuft die Reaction unter heftiger Explosion. Im Allgemeinen geht die Chlorirung um so leichter vor sich, je einfacher das Kohlenwasserstoffmolecül zusammengesetzt ist.

Beim Chloriren der Naphthene kann in verschiedener Weise verfahren werden. Entweder man leitet einen Strom trockenen Chlors durch eine Anzahl mit einander verbundener Gefässe, die mit dem Kohlenwasserstoff beschickt sind; während das Chlor der Reihe nach durch die Gefässe streicht (was bei Abschlus von directem Sonnenlicht geschehen muss), erhitzt man deren Inhalt zum Sieden, so dass das Chlor auf die Kohlenwasserstoffdämpfe wirkt. Aus dem letzten Gefässe, welches mit einem Kühler versehen wird, soll bei richtig geleiteter Reaction bloss HCl entweichen. Nach einiger Zeit werden die Gefässe in umgekehrter Reihenfolge eingeschaltet und endlich, wenn aller Kohlenwasserstoff chlorirt ist, ihre Inhalte vereinigt und bis zu einer Temperatur abdestillirt, die um 10° höher liegt als die Siedetemperatur

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 401. — [2]) Compt. rend. 115, 440 (1892). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 340.

des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs. — Oder man chlorirt nach Rudewitsch mit feuchtem Chlor, indem man das Gas durch Absorptionsgefässe leitet, in denen der Kohlenwasserstoff auf Wasser schwimmt; während des Processes soll die Temperatur etwa 20 bis 25° betragen. Im zweiten Falle erhält man im Reactionsproducte mehr Mono- und weniger Polychloride.

In beiden Fällen müssen die Chloride nach der Fractionirung durch Aetzkali von anhaftendem HCl befreit und hermetisch verschlossen aufbewahrt werden, weil sie sich sonst sehr leicht zersetzen.

Die Chloride einiger Naphthene zerfallen beim Erwärmen mit gewissen Metalloxyden in Naphthylene, C_nH_{2n-2}, und Chlorwasserstoff. Der gleiche Uebergang zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird erreicht, wenn man die Chloride mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Chinolin kocht. Man destillirt die gebildeten Naphthylene von Zeit zu Zeit ab und lässt das Destillat noch in einen Kolben mit aufgesetztem Kühler tropfen, in dem sich etwas siedendes Chinolin befindet; dabei werden die letzten Antheile des Chlorids zersetzt.

Ebenso erhält man Naphthylene beim Erwärmen der Chloride mit essigsaurem Natron in einer Ausbeute von etwa 75 Proc. der Theorie.

Die Dibromide und Dichloride liefern bei der Behandlung mit Chinolin in gleicher Weise terpenartige Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n-4}.

Jodide.

Die Jodide der Naphthene entstehen nach der allgemeinen Reaction aus den entsprechenden Alkoholen mittelst HJ, oder aus den Chloriden nach der Methode von Romburg durch Erwärmen mit Jodcalcium auf 60 bis 100°. — Am zweckmässigsten verfährt man in der Weise, dass man sie durch etwa 24 Stunden mit der sechsfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre bei 130 bis 140° erhitzt; hierbei bleibt zwar ein Theil der Chloride stets unangegriffen, doch kann man ihn leicht von den Jodiden trennen, wenn man das Gemisch im Dampfstrome abdestillirt und das Ende des Kühlerohres unter Wasser tauchen lässt; die leichten Chloride steigen an die Oberfläche, wogegen die Jodide zu Boden sinken. Sobald das letztere eintritt, destillirt man mit einem Dephlegmator bei 20 bis 40 mm Druck, und erhält so gegen 60 Proc. der Theorie an reinen Jodiden.

Die Jodide der Naphthene zerfallen beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade in ungesättigte Naphthylene C_nH_{2n-2}, wobei gleichzeitig Aether gebildet werden.

Beim Behandeln der Jodide mit Silberacetat und Eisessig unter starker Kühlung entstehen Essigsäureester der Naphthene.

Verhalten zu Schwefelsäure.

Gewöhnliche Schwefelsäure wirkt auf Naphthene nicht ein; rauchende Säure greift sie an und bildet mit ihnen bei Anwendung eines Ueberschusses Sulfosäuren, Harze und mit Wasserdampf flüchtige Körper.

Verhalten zu Salpetersäure.

Beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 120 bis 130° entstehen Verbindungen der Form $C_nH_{2n-1}.NO_2$ durch Abspaltung einer CH_3-Gruppe. Leider lassen sich nach dieser Methode von Konowaloff nur geringe Mengen Substanz nitriren. Man verfährt in der Weise, dass etwa 5 cm^3 des Kohlenwasserstoffs mit 25 cm^3 Salpetersäure im geschlossenen Rohre 12 Stunden hindurch erhitzt werden. Je nach der Natur des zu nitrirenden Naphthens verwendet man Säure vom specif. Gew. 1,025, 1,050 oder 1,075. — Das Reactionsproduct wird mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und bis zu einer Temperatur abdestillirt, die einige Grade höher liegt als der Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffs. — Das rohe Nitroproduct besteht aus einem Gemische secundärer und tertiärer Nitrokörper, Dinitroproducten und unangegriffenem Kohlenwasserstoff. Beim Fractioniren unter 40 bis 100 mm Druck geht zuerst der letztere über und sodann das Gemisch der Nitrate, das hauptsächlich tertiäre Producte enthält. — Um diese von den secundären zu trennen, wird das Gemisch allmählich unter Kühlung mit der halben theoretischen Menge Natriumalkoholat versetzt, und ist die Concentration des letzteren so zu wählen, dass es bei gewöhnlicher Temperatur zu stocken beginnt. Hierauf wird mit Wasser geschüttelt, bis sich das tertiäre Nitroproduct unter Trübung der Flüssigkeit ausscheidet; aus der wässerigen Lösung lässt sich noch etwas tertiäres Product mit Petroleumäther ausschütteln, sodann versetzt man sie mit Essigsäure bis zur Trübung, giebt etwas Borsäure hinzu und destillirt im Dampfstrome.

Die rohen Nitroproducte werden unter 40 mm Druck fractionirt.

Salpetersäure vom specif. Gew. 1,535 wirkt bei 0° nur langsam oxydirend auf Polynaphthene, hingegen energisch bei

höheren Temperaturen. — Auf Isonaphthene wirkt HNO_3 energischer als auf normale. — Salpeterschwefelsäure (Nitroschwefelsäure) wirkt auf Naphthene nur beim Erwärmen unter Bildung von Nitroproducten[1]).

Amine.

Durch Reduction der Nitroproducte erhält man Amine, doch verläuft die Reaction sehr verschieden, je nachdem welches Reductionsmittel man wählt. Zinn und Salzsäure erzeugt lästige Nebenproducte, die aber geringer werden, wenn man die anderthalbfache Menge der Theorie an Zinn verwendet. Man verfährt dabei am besten in der Weise, dass man das Nitroproduct auf granulirtes Zinn giesst, etwas starke Salzsäure hinzufügt, unter Vermeidung starker Selbsterwärmung häufig umschüttelt und sodann noch einen Ueberschuss von Salzsäure hinzufügt. Das Gemisch wird bei aufgesetztem Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Nitroproduct in Lösung gegangen ist und bloss das abgeschiedene Keton ungelöst bleibt. Man verdünnt nunmehr das Reactionsgemisch mit dem zweifachen Volumen Wasser, treibt das Keton im Dampfstrome ab, versetzt die zurückbleibende wässerige Lösung des Amins mit starker Lauge bis zur stark alkalischen Reaction und destillirt weiter mit Dampf, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt. Hierauf wird das Destillat mit Salzsäure angesäuert, stark eingeengt und das Amin durch Zusatz von pulverförmigem Aetzkali abgeschieden.

Bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure zur Reduction der Nitroproducte entstehen erhebliche Mengen von Ketonen.

Ferner können die Amine aus den Jodhydrinen erhalten werden, wenn man auf diese cyansaures Silber einwirken lässt; die vorerst gebildeten Isocyanäther werden entweder mit Alkali verseift oder durch Erwärmen mit Wasser zerlegt. Z. B.:

$$C_9H_{17}.NH—\overset{\overset{J}{|}}{C}O + H_2O = C_9H_{17}.NH_3J + CO_2.$$

Aus Ketonen entstehen Amine, wenn man erstere vorerst in Oxime überführt und diese in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, oder man erhitzt die Ketone mit ameisensaurem Ammon im geschlossenen Rohre bei 200° und verseift das Reactionsproduct mit alkoholischem Kali. Im zweiten Falle treten allerdings in Folge der hohen Temperatur häufig Isomerisationen auf.

Eine weitere Darstellungsweise der Amine besteht in der

[1]) Markownikoff, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1441 (1899).



Reduction der Nitrile der Polymethylencarbonsäuren, oder man reagirt auf die entsprechenden Säureamide mit Brom und Alkali.

Die Amine der Naphthene sind in der Regel Flüssigkeiten, die ohne Zersetzung destilliren; ihre Siedetemperaturen steigen mit der Länge und Anzahl der Seitenketten und liegen höher als die Siedepunkte der entsprechenden Amine der Fettreihe. Sie haben das Bestreben, die Kohlensäure der Luft zu absorbiren und gehen dabei in krystallinische kohlensaure Salze über. In Wasser sind die niederen Glieder leicht löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit steigendem Moleculargewichte ab. — Die salzsauren Salze der Monoamine zerfallen bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber, Kali oder Natron in einen Alkohol- und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Die Diamine, beziehungsweise ihre HCl-Salze, reagiren mit salpetrigsaurem Silber etwa in folgender Weise:

```
        NH2                                           OH
        |                                             |
        CH                     CH                     CH
  H2C/    \CH2           H2C/    \\CH           H2C/    \CH2
     |     |      giebt:    |     |       und      |     |
  H2C\    /CH2           H2C\    /CH2           H2C\    /CH2
        CH                     CH                     CH
        |                      |                      |
        NH2                    NH2                    NH2
p-Diamidohexamethylen   Tetrahydroanilin   1,4-Amidooxycyklohexan
```

Alkohole (Naphthenole), $C_nH_{2n-1}OH$.

Die Naphthenole enstehen aus den Jodiden der Naphthene bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch besser bei schwachem Erwärmen auf 30 bis 50°. Die Reaction, bei der stets auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Naphthylene) der Form C_nH_{2n-2} auftreten, verläuft im Allgemeinen unsicher. Wird über 50° erwärmt, so geht unter Ausscheidung von metallischem Silber eine Oxydation des Naphthylens zu harzigen Producten vor sich. Die Reaction bei niederen Temperaturen kann nach drei verschiedenen Richtungen verlaufen:

1. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-2} + AgJ + H_2O$,
2. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-1}OH + AgJ$,
3. $2C_nH_{2n-1}J + AgO = C_nH_{2n-1}.O.C_nH_{2n-1} + AgJ$.

Mit essigsaurem Silber allein oder in Gegenwart von Eisessig reagiren die Jodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch tritt bald ein Gleichgewichtszustand ein und man muss

zur Beendigung der Reaction 10 bis 12 Stunden (nicht über 120°) erhitzen.

Ferner können die Alkohole aus den betreffenden Ketonen durch Reduction mit metallischem Natrium gewonnen werden; zu diesem Zwecke bringt man die Lösung des Ketons auf Wasser, in welches die dreifache theoretische Menge Natrium eingetragen wurde. Während der Reaction giesst man von Zeit zu Zeit die gebildete Aetzlauge ab und ersetzt sie durch Wasser. Die Lösung des entstandenen Alkohols wird erst mit Wasser, dann mit saurem schwefligsaurem Natron gewaschen, über Aetznatron getrocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels fractionirt. — Bei dieser Darstellungsweise entsteht neben dem Alkohol stets eine grössere oder geringere Menge von Pinakon, dessen Bildung von der Wahl des Lösungsmittels für das Keton abhängt. Als Lösungsmittel wird Alkohol oder ein Gemisch desselben mit Aether angewendet. Nach Markownikoff empfiehlt es sich, bei der Darstellung von Naphthenolen mit hohen Siedepunkten absoluten Alkohol, und zwar in solcher Menge zu wählen, dass beim Sieden alles in den Process eingeführte Natrium gelöst wird; in diesem Falle kommt natürlich kein Wasser in Anwendung, sondern man trägt das Natrium in dreifacher theoretischer Menge allmählich in die siedende, alkoholische Lösung des Ketons ein, destillirt nach beendeter Reaction den grössten Theil des Lösungsmittels ab, mischt den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser und schwächt das Alkali mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaction ab. Nachdem das Naphthenol noch mit Glaubersalzlösung gewaschen und über geschmolzenem, kohlensaurem Kali getrocknet wurde, fractionirt man über Baryt.

Statt des absoluten Alkohols kann ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether unter Anwendung von Wasser in der weiter oben beschriebenen Weise verwendet werden; in diesem Falle genügt die doppelte theoretische Menge von Natrium.

Das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Naphthenole bilden die Amine. Man kocht die wässerige Lösung ihrer salzsauren Salze unter Zusatz von salpetrigsaurem Natron mit aufgesetztem Rückflusskühler, wobei die Lösungen möglichst concentrirt und von neutraler Reaction sein sollen. Nach mehrstündiger Kochdauer wird der gebildete Alkohol abdestillirt und der Rückstand weiter mehrere Stunden lang gekocht; diese Procedur wiederholt man während der Dauer von drei Tagen. Das rohe Alkoholdestillat wird behufs Entfernung beigemengter Salpetersäureester mit Natronlauge gekocht und die Seifen mit Wasser ausgezogen, worauf unzersetzte Amine durch Schütteln mit einer concentrirten Glaubersalzlösung, der zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, entfernt werden können.

Zum Schlusse werden die Naphthenole über geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet und über wasserfreiem Baryt fractionirt.

Ketone.

Die Ketone werden als Nebenproducte bei der Reduction der Nitroverbindungen zu Aminen erhalten (siehe diese).

Naphthensäuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Naphthensäuren (Petrolsäuren) kommen fertig gebildet im Erdöl vor und werden bei der fabrikmässigen Raffination der Destillate während der Behandlung derselben mit Aetzalkalien dadurch ausgezogen, dass sie mit letzteren Seifen bilden. Diese Natronseifen der Naphthensäuren sind verhältnissmässig schwer löslich in Wasser und auch nur bis zu einem gewissen Grade in überschüssigen verdünnten Alkalien, weshalb die Abfalllaugen der Mineralölraffination in der Regel trübe, dünne Emulsionen vorstellen, aus denen sich beim Stehen ein Theil der Seifen flocken- oder breiartig abscheidet.

Durch Zersetzung der Abfalllaugen mittelst Mineralsäuren erhält man das Gemisch der Naphthensäuren als ölige, unangenehm und charakteristisch riechende Flüssigkeit, die hellgelb bis dunkelbraun gefärbt ist. Unter Vacuum lassen sie sich destilliren und verlieren mit dem Grade der Reinheit auch den unangenehmen Geruch. — Sie bilden Ester, Chloride, Amide und Salze, welche letztere fast ausschliesslich salben- bis pflasterartig sind, höchstens aber amorphe, feste Producte vorstellen.

Ueber die Constitution dieser interessanten Körper ist noch sehr wenig bekannt, obgleich sie aller Wahrscheinlichkeit nach Carbonsäuren der Naphthene vorstellen.

Zuerst beschäftigten sich Hell und Medinger[1]) mit den organischen Säuren des walachischen Erdöls, welche sie aus den Abfalllaugen mittelst Schwefelsäure abschieden; die beiden Forscher stellten durch Einleiten von HCl in das Gemisch der Säuren mit Methylalkohol die Methylester dar, welche fruchtähnlichen Geruch besitzen und sich unzersetzt destilliren lassen. Auf Grund der Untersuchungen waren Hell und Medinger der Ansicht, dass diese Erdölsäuren keine Carboxylgruppe enthalten, sondern ihr saurer Charakter durch eine OH-Gruppe bedingt ist, ohne aber dass es ihnen gelungen wäre, diese Annahme stricte zu belegen.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1216; 1877, S. 451.

Diese Auffassung wurde im Verlaufe der weiteren Forschung fallen gelassen und man neigte bald der Ansicht zu, die Naphthensäuren seien Carboxylderivate der Naphthene.

Markownikoff und Ogloblin[1]) isolirten aus den Abfalllaugen der Bakuer Petroleumraffinerien mehrere Naphthensäuren und sprachen auf Grund deren Untersuchung die Ansicht aus, man habe es mit Monocarbonsäuren zu thun. Was die Anwesenheit von Carboxylgruppen anbelangt, scheint diese Frage endgültig durch die Untersuchungen Aschan's[2]) in positivem Sinne entschieden zu sein. Diesem Forscher gelang es, durch Reduction der Naphthensäuren mit Jodwasserstoff zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen und die Anwesenheit von mindestens einer Carboxylgruppe nachzuweisen. Die Heptanaphthencarbonsäure lieferte bei der Reduction mit HJ das Octonaphthen, C_8H_{16}, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass ihr die Formel $C_7H_{13}.COOH$ zukommt.

Fast zur gleichen Zeit gelang es Markownikoff[3]), die Hexanaphthencarbonsäure, $C_6H_{11}.COOH$, durch Reduction der Benzoësäure mittelst metallischen Natriums darzustellen, wodurch die Ansichten Aschan's stark befestigt wurden.

R. Zaloziecki[4]), der sich ebenfalls mit dem Studium der organischen Säuren im Erdöl befasste, theilte allerdings nicht die Ansichten der beiden vorerwähnten Forscher, sondern glaubte die Naphthensäuren als eine Art Lactoalkohole auffassen zu müssen, um so mehr, als sich die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe beim Jodiren mit Jod und rothem Phosphor constatiren lässt. Somit käme also z. B. der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ etwa folgende Structurformel zu:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH \langle \begin{matrix} CH_2 \\ \\ O \end{matrix} \rangle CH.OH.$$

Diese Ansicht dürfte sich heute wohl kaum mehr aufrecht erhalten lassen, findet aber andererseits gerade durch die unterdessen bedeutend vorgeschrittene Kenntniss der Naphthen-Chemie eine Motivirung, und in letzter Zeit hat Bruhn[5]) eine interessante Erklärung für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in dem Complexe der sauerstoffhaltigen Körper des Bakuer Erdöls gegeben.

Diese Erklärung basirt auf der Annahme des Fünfringes für die Naphthene, eine Annahme, die ja heute völlige Berechtigung

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 345. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 867; 1891, S. 1864, 2617, 2710; 1892, S. 370, 886, 3661; Ann. Chem. 271, 231 (1892). — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 370. — [4]) Ebend. 1891, S. 1808. — [5]) Chem.-Ztg. 1898, S. 900.



hat, sobald man den Fünfring nicht ausschliesslich behauptet, sondern auch andere Cyklen, vor Allem den Sechsring, zulässt. — Nach der Engler-Höfer'schen Hypothese, welche bekanntlich animalisches Fett (von Seethieren) als Material für die Erdölbildung annimmt, könnte man sich das Entstehen der Naphthensäuren in der Weise vorstellen, dass vorerst aus dem Fette durch Glycerinabspaltung Oelsäuren entstanden, diese in Folge der hohen Druck- und vielleicht auch Temperaturzustände CO_2 abgaben und hierbei leicht Verhältnisse eintraten, welche diese Kohlensäureabspaltung theilweise verhinderten. Da aber gleichzeitig mit der CO_2-Abspaltung die Fünfringbildung stattfand, so lässt sich leicht einsehen, dass neben Kohlenwasserstoffen mit fünfgliedrigen Cyklen solche Verbindungen entstanden, die einerseits die Carboxylgruppe völlig intact bewahrten, andererseits aber ein Sauerstoffatom in Bindung mit einem γ-Kohlenstoffatom enthielten; dieser letztere Fall dürfte besonders bei den höheren Gliedern eingetreten sein.

Es würden bei diesem Vorgange etwa folgende Verbindungen resultiren[1]:

```
CH3(CH2)x.CH┌───┐CH—CH┌───┐CH2
         CH2\   /CH2   O\   /CH2
             CH2          CH.OH
```

Schon in einem früheren Abschnitte hatte ich Gelegenheit, auf die Erklärungen Bruhn's einzugehen, die mir soweit richtig erscheinen, so lange nicht der Fünfring als ausschliesslicher Habitus der Naphthene beansprucht wird, denn ich habe die Ueberzeugung, dass zum Mindesten auch ein Sechsring vorkommt, wobei ich mich nicht völlig der Meinung entheben kann, eventuell auch noch andere Cyklen in dem Gemische dieser labilen Körper zu vermuthen. Trotzdem spielt der Fünfring unstreitig eine hervorragende Rolle in der Naphthen-Chemie und die Experimente haben zur Genüge gezeigt, wie bei diesen Verbindungen gerade das Pentagon bevorzugt ist. — Wir haben schon bei der Besprechung der Naphthenkohlenwasserstoffe Gelegenheit gehabt, auf die Isomerie des Cyklohexamethylens und Methylpentamethylens hinzuweisen und es ist auch erwiesen, dass bei der Wreden'schen Reaction durch die reducirende Wirkung von HJ bei hoher Temperatur und Druck der Sechsring des Benzols gezwungen wird, in einen Fünfring überzugehen. — Ganz derselbe Vorgang findet jedenfalls statt, wenn aromatische Carbonsäuren bei hohen Temperaturen hydrirt werden, wo dann durch die Fünfringschliessung der Typus der hexahydrirten, aromatischen Säuren in einen Naphthensäuretypus übergeht. Natürlich gilt auch für diese Körper,

[1]) Siehe auch Senkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 434 (1898).

sowie für ihre Stammkohlenwasserstoffe, die Annahme, dass neben dem fünfgliedrigen Cyklus mindestens auch der sechsgliedrige vorhanden ist.

Aschan[1]) hatte mit Sicherheit nachgewiesen, dass in den Naphthensäuren mindestens eine Carboxylgruppe vorhanden sei und daraus folgt der logische Schluss, dass man durch Hydrirung aromatischer Carbonsäuren zu Naphthensäuren gelangen müsse, sobald letztere den Benzolkern in hydrirtem Zustande enthalten. Das Experiment zeigte aber, dass die Säure $C_7H_{12}O_2$, welche bei Hydrirung der Benzoësäure gebildet wird, völlig verschieden ist von der ihr isomeren Naphthensäure, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass der Unterschied im verschiedenen Habitus der Cyklen zu suchen sei.

Wir sind also gezwungen, so lange die Forschung keine neuen Gesichtspunkte eröffnet, die organischen Säuren als Carbonsäuren der Naphthene anzusprechen, und da nun letztere cyklische Polymethylene von theils pentagonaler, theils hexagonaler Ringschliessung vorstellen, so sehen wir dieselben in zwei Arten von Kernen bei den Naphthencarbonsäuren vertreten.

Beim Studium dieser interessanten Körper, besonders wenn es sich um ihre Constitutionsbestimmung handelt, werden wir stets gezwungen sein, auf die hydrirten Carbonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückzugreifen und deshalb sollen diese als Isomere der Naphthensäuren mit letzteren zugleich angeführt werden.

Den Schwerpunkt der Forschung wird man natürlich auf die Synthese stützen müssen, denn nur diese kann uns völligen Einblick in den Aufbau der Naphthensäuren verschaffen. Auf diesem Gebiete ist der chemischen Forschung ein weites Feld offen, welches sicherlich reiche Ernte trüge durch die Nutzbarmachung der Abfalllaugen der Mineralölindustrie, welche leicht ein Rohproduct von nicht zu unterschätzendem Werthe für grosse chemische Industrien abgeben könnten.

In Bezug auf die Synthese der Polymethylencarbonsäuren seien an diesem Orte bloss einige Arbeiten angeführt, welche dazu beitrugen, die Kenntniss besagter Körper zu erweitern.

C. Gärtner[2]) gelangte zu Pentamethencarbonsäuren, vom Ketopentamethen ausgehend, indem er es in der zehnfachen Menge Aether löste, die Lösung auf fein gepulvertes Cyankalium goss und unter Schütteln und gleichzeitiger Kühlung tropfenweise rauchende Salzsäure hinzufügte. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

---

[1]) Ann. Chem. 271, 231 (1892); Ber. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1864, 2617; 1892, S. 886. — [2]) Ann. Chem. 275, 333 (1893).



$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO\end{array}\right. + HCN = CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - C{<}^{OH}_{CN}\end{array}\right.$$

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - C{<}^{OH}_{CN}\end{array}\right. + 2H_2O + HCl$$

$$= NH_4Cl + CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - C{<}^{OH}_{COOH}\end{array}\right.$$

α-Oxypentamethencarbonsäure

Durch längeres Erhitzen der α-Oxypentamethencarbonsäure mit starker HJ und rothem Phosphor auf 190 bis 200° entsteht die Pentamethencarbonsäure, $C_5H_9.COOH$.

E. Haworth und Perkin jun.[1]) gelangten zu derselben Säure, vom Pentamethylenglycol ausgehend, welches bei fünfstündigem Erhitzen auf 100° mit rauchendem HBr Tetramethylenbromid liefert[2]). Durch Einwirkung gleicher Molecüle dieses Tetramethylenbromids auf Aethylnatriummalonsäure entsteht die Pentamethylendicarbonsäure, $C_5H_8(COOH)_2$, welche beim Destilliren in die Monocarbonsäure übergeht. Lässt man die Säure aus dem Destillat auskrystallisiren, so hinterbleibt ein Oel, welches bei abermaliger Destillation die Hexamethylencarbonsäure liefert; diese ist identisch mit der von Aschan[3]) synthetisch dargestellten Hexahydrobenzoësäure.

Die Pentamethylencarbonsäure geht bei der Behandlung mit Br in die Säure über:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH \\ \| \\ CH_2.C.COOH\end{array}\right.$$

Die Synthese der Hexahydrobenzoësäure gelang H. Bucherer[4]) in gleicher Weise zu bewerkstelligen, wie es Gärtner bei der Pentamethencarbonsäure that, indem er das Keton der Pimelinsäure (Ketohexamethen oder Cyklohexanon) der Behandlung mit KCN und Salzsäure unterwarf:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle CO + HCN = CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l}OH \\ CN\end{array}\right.$$

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, S. 104, 787, 1853, 1953. — [2]) Nach Gustavson und Demjanoff entsteht bei dieser Reaction hauptsächlich Pentamethylendibromid; Journ. prakt. Chem. 39 (2), 543. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1864, 2617; 1892, S. 886. — [4]) Ebend. 1894, S. 1230.

Bei der Verseifung entsteht die α-Oxypentamethencarbonsäure, welche durch Reduction in Hexahydrobenzoësäure übergeht:

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + 2HJ$$

$$= J_2 + H_2O + CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle CH.COOH.$$

Einhorn[1]) nahm ein Patent auf die synthetische Darstellung von Hexahydrobenzoësäure und ihre Derivate. Der Erfinder hatte festgestellt, dass das Vorhandensein einer Amidogruppe und einer Carboxylgruppe im Benzolkern seine Hydrirung ermöglicht. Unterwirft man also Amidocarbonsäuren der Behandlung mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung, so gelangt man zu den entsprechenden Hydrobenzolderivaten. Neben diesen treten stets auch hydrirte Carbonsäuren auf, was darauf deutet, dass die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird.

Die anderen Methoden zur synthetischen Darstellung von cyklischen Polymethylencarbonsäuren werden bei den einzelnen Vertretern dieser Körperclasse angegeben werden.

Darstellung von technisch reinen Naphthenen aus Erdöl.

Das Ausscheiden einzelner Individuen von Kohlenwasserstoffen aus dem Gemische, welches das Erdöl vorstellt, ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, theils weil die Differenz zwischen den Siedetemperaturen der unzähligen Homologen und ihrer Isomeren nur sehr allmählich steigt, andererseits auch wegen der Anwesenheit aromatischer und Fettkohlenwasserstoffe, die sich nur äusserst schwierig entfernen lassen. Je höher der Siedepunkt des Gemisches ist, desto grösser ist die Schwierigkeit einer Trennung, besonders der Fettkohlenwasserstoffe.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf viele Naphthene schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch in erhöhtem Grade bei etwa 40° C. ein, doch ist diese Reaction niemals vollständig und ausserdem findet immer bis zu einem gewissen Grade Zersetzung dabei

[1]) D. R.-P. Nr. 82441 vom 6. Apr. 1894.

statt. — Salpeter-Schwefelsäuregemisch ist vortheilhafter anzuwenden, da es zerstörend auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der cyklischen und aliphatischen Reihe wirkt, die aromatischen Körper nitrirt, hingegen auf die gesättigten cyklischen Polymethylene (Naphthene) besonders bei niedrigen Temperaturen fast gar nicht einwirkt. Auch gegen rothe, rauchende Salpetersäure sind die Naphthene sehr widerstandsfähig.

Bei der Darstellung reiner Naphthene aus Erdöl hat man sich früher lediglich des Salpeter-Schwefelsäuregemisches bedient in der Ueberzeugung, dass bei dieser Behandlung alle aromatischen Kohlenwasserstoffe als Nitrokörper abgeschieden werden, doch zeigte es sich, dass dem nicht so sei, vielmehr besonders Benzol in dem Naphthengemische hartnäckig zurückgehalten werde. Um diese letzten Antheile von Benzol zu entfernen, empfiehlt es sich, nach Angaben Markownikoff's das Kohlenwasserstoffgemisch mit etwas Triphenylmethan zu versetzen, wobei das Benzol mit ersterem eine krystallinische Verbindung bildet und ausfällt.

Derselbe Forscher[1]) hat eine Reihenfolge von Reactionen angegeben, bei deren Einhalten es gelingt, aus Erdöl verhältnissmässig reine Naphthene selbst in grossen Mengen darzustellen. Als Ausgangsmaterial verwendet man am zweckmässigsten Erdöl von Balachany auf der Halbinsel Apscheron, welches am ehesten einem Gemische von Naphthenen (etwa zu 90 Proc.) gleichkommt, wogegen andere Oele aus der Umgebung von Baku mehr oder weniger durch Fett- und aromatische Kohlenwasserstoffe verunreinigt sind.

Bei der Darstellung geht man in der Weise vor, dass man zuerst in Intervallen von 10° fractionirt und die einzelnen Fractionen folgender Behandlung unterwirft: Man mischt oder schüttelt mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure und nach Entfernung des gebildeten Säuretheers mit etwa dem halben Volumen Salpeter-Schwefelsäuregemisch, welches ganz allmählich zugesetzt wird; am Anfange der Reaction ist es erforderlich, dass mit Eis gekühlt werde. Bei dieser Behandlung werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe nitrirt und gehen zum grössten Theil in das Säuregemisch über; ein kleiner Theil von Nitroproducten, die in das Naphthengemisch übergehen können, werden nach dem Waschen mit schwachem Alkali durch Dephlegmation getrennt. Um nun noch das Benzol zu entfernen, welches, wie bereits weiter oben bemerkt wurde, durch Nitrirung nicht völlig entfernt wird, versetzt man mit Triphenylmethan, wobei es krystallinisch ausfällt.

Will man das Naphthengemisch von höheren Homologen

---

[1]) Trudy bak. otdjel. russk. Imperat. techn. obschtsch. 1898, S. 219; Chem. Revue 1899, S. 39, 58.

befreien, so behandelt man es mit concentrirter Salpetersäure, wiederholt die Procedur nach Entfernung der ersten Säure, wäscht mit Alkali, trocknet und fractionirt behufs Entfernung der Nitronaphthene. Hierauf wird über Natrium gekocht und abermals fractionirt.

Darstellung von chemisch reinen Naphthenen.

Um chemisch reine cyklische Polymethylene zu erhalten, können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Eine gute Methode ist die, welche schon Berthelot zur Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen benutzte, nämlich Erhitzen der Amine der Naphthene mit starker Jodwasserstoffsäure bei etwa 250°[1]. — Oder man geht von den Bromiden und Jodiden aus, die man durch ein Zinkkupferpaar in die betreffenden Kohlenwasserstoffe überführt. Nach Zelinsky[2] verfährt man hierbei am besten in folgender Weise: Granulirtes Zink wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange behandelt, bis die Oberfläche matt geworden ist, hierauf mit Wasser gewaschen und mit einer einprocentigen Kupfervitriollösung übergossen; nach einiger Zeit wäscht man es mit Wasser, trocknet, bringt in einen Kolben, der mit einem Abzugsrohre versehen ist und übergiesst mit etwa $^1/_{10}$ Volumen vom Zinkkupfer mit dem Jodid. Nun bringt man in den Kolben etwas verdünnte Salzsäure, lässt fünf bis sechs Stunden stehen und wiederholt den Salzsäurezusatz mehrere Male, wobei zum Schlusse statt verdünnter, rauchende Salzsäure genommen wird; nachdem man den Salzsäurezusatz durch etwa zwei Tage fortgesetzt hat, soll das Zink von der Flüssigkeit eben gerade bedeckt sein. Nach Beendigung der Reaction wird mit Alkali neutralisirt und mit Wasserdampf abdestillirt. Man erhält ein Gemisch von Naphthenen und Naphthylenen (C_nH_{2n-2}), welches vorerst fractionirt und sodann behufs Entfernung der letzteren unter Zusatz von Soda mit 10procentiger Chamäleonlösung bis zur schwach rothen Färbung versetzt wird. Die Naphthene werden nun mit Wasserdampf abgetrieben, über Chlorcalcium getrocknet und über metallischem Natrium fractionirt.

In neuerer Zeit hat Zelinsky[3] die Methode dadurch bedeutend verbessert, dass statt des Zinkkupferpaares ein Zink-

---

[1]) Markownikoff und Tschitschkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 281. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 403 (1896); 30, 1537 (1897). — [3]) Ebend. 31, 3203 (1898).

palladiumpaar in Anwendung kommt. — Man bringt reines, feinkörniges Zink unter Wasser und fügt eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Palladiumchlorür hinzu; das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen Schicht von Palladiummohr. — Dieses „Zinkpalladium“ verwendet man in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung unter tropfenweisem Salzsäurezusatz zur Reduction der Jodide oder Bromide. — Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen beträgt 70 bis 75 Proc. der Theorie.

Eine zweite Methode der Reindarstellung von Naphthenen aus den Jodiden oder Bromiden besteht in der Einwirkung von Zinkstaub auf dieselben. Man erwärmt zu diesem Zwecke die alkoholisch-wässerige Lösung der Jodide oder Bromide mit überschüssigem Zinkstaub anfangs auf dem Wasserbade, erhält sodann einige Stunden im Sieden und destillirt zum Schlusse ab. Durch Zusatz von Wasser zu dem Destillate scheiden sich die Kohlenwasserstoffe ab und werden nach der Reinigung mit Schwefelsäure und alkalischer Permanganatlösung völlig rein in beinahe theoretischer Ausbeute gewonnen [1]).

Die niederen Glieder der Naphthene können nach Zelinsky [2]) auch durch Ueberführung in die entsprechenden Semicarbazone ihrer Ketone getrennt werden, welche alle die Eigenschaft besitzen, gut zu krystallisiren. Zu diesem Zwecke schüttelt man die betreffenden Ketone mit einer Lösung von 20 Thln. salzsaurem Semicarbazid, 20 Thln. essigsaurem Kali und 60 Thln. Wasser. Dabei entstehen krystallinische Körper, die sich durch fractionirte Krystallisation trennen lassen und deren Schmelzpunkte ein Kriterium für ihre Reinheit liefern.

Im Nachfolgenden seien die Schmelzpunkte einiger Semicarbazone cyklischer Ketone angeführt:

Semicarbazone	Ketone	Schmelzp. d. Semicarbazons
$C_7H_{13}N_3O$ . .	Cyklohexanon	166—167°
	β-Methylcyklopentanon . . .	184—185°
$C_8H_{15}N_3O$ . . .	α-Methylcyklohexanon . . .	193—194° (Zersetzung)
	β-Methylcyklohexanon . . .	180—181°
	β-Methylcyklohexanon . . .	191—192°
	γ-Methylcyklohexanon . . .	199°
	Suberon	163—164°
(α-stereoisomer)	αα-Dimethylcyklopentanon .	190—191°
(β-stereoisomer)	αα-Dimethylcyklopentanon .	184—185° (Zersetzung)
$C_9H_{17}N_3O$ . . .	γ-Aethylcyklohexanon . . .	175—176°
(α-stereoisomer)	αα-Dimethylcyklohexanon .	197—198° (Zersetzung)
(β-stereoisomer)	αα-Dimethylcyklohexanon .	183—184° (Zersetzung)
$C_{10}H_{19}N_3O$ . .	αα-Diäthylcyklopentanon . .	186—187°
$C_{11}H_{21}N_3O$ . .	αα-Diäthylcyklohexanon . .	168—169°

[1]) Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 495; siehe auch: Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 3203 (1898). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 366; Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1541 (1897).

In neuester Zeit ist es auch gelungen, einige Naphthene durch starke Abkühlung zum Krystallisiren zu bringen, wodurch sie in einem Zustande von grosser Reinheit erhalten werden können, wenn man den Krystallbrei mittelst der Saugpumpe absaugt. Das Hexanaphthen erstarrt z. B. bei — 46° und wenn man den Krystallbrei absaugt und wieder abkühlt, so erstarrt der reine Kohlenwasserstoff schon bei — 11° [1]).

Synthese cyklischer Polymethylene.

Durch Hydrogenisirung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Die älteste Synthese der cyklischen Polymethylene, die gleichzeitig zu ihrer Entdeckung führte, besteht in der Hydrogenisirung aromatischer Verbindungen durch HJ bei hohen Temperaturen. Auf diese Art hatte Wreden [2]) das Hexahydrobenzol (?) und einige seiner Homologen dargestellt, doch zeigte es sich später, dass die Reaction zum mindesten beim Benzol keinesfalls in der Weise verläuft, dass die doppelten Bindungen im Benzolkerne aufgehoben und an jedes Kohlenstoffatom noch ein zweites Wasserstoffatom angelagert wird, sondern vielmehr eine weitgehendere Umwandlung des Kerns stattfindet, indem er völlig gesprengt und in einen fünfgliedrigen Ring übergeführt wird.

Die Synthese der cyklischen Polymethylene mittelst Jodwasserstoff wird in der Weise vorgenommen, dass man den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoff mit überschüssigem HJ unter Zusatz von rothem Phosphor mehrere Stunden hindurch im geschlossenen Rohre auf etwa 280° erhitzt. Nach Kishner empfiehlt es sich, auf je 1 cm^3 des Kohlenwasserstoffs 25 cm^3 HJ vom specif. Gew. 1,96 zu verwenden und 24 Stunden lang auf 280° zu erhitzen; sodann wird das Reactionsproduct mit Lauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, im Dampfstrome abdestillirt und fractionirt. Behufs Entfernung der letzten Antheile von Benzol (falls dieses in Reaction kam) wird mit etwas Triphenylmethan in der Wärme versetzt, wobei Benzol mit diesem eine krystallinische Verbindung bildet und beim Erkalten ausfällt.

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 357. — [2]) Liebig's Ann. Chem. **187**, 153 (1877); siehe auch: Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891, S. 20.

Aus Halogenderivaten aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Cyklische Kohlenwasserstoffe der Polymethylenreihe entstehen bei Einwirkung von Natrium auf die Lösung eines Dibromids in Toluol [1]), oder man erhitzt Chlorbrommethylene der aliphatischen Reihe mit Natriummethylat, wobei Chlormethoxymethylene resultiren. Diese letzteren Körper können in Dimethoxymethylene übergeführt werden, wenn man auf ihre Lösung in Benzol Kalium einwirken lässt. Die Dimethoxymethylene geben beim Behandeln mit rauchendem HBr bei etwa 150° Polymethylendibromide, welche, in Xylol gelöst und mit Natrium behandelt, cyklische Polymethylene liefern [2]).

Die Reactionen verlaufen der Reihe nach z. B. in folgender Weise:

1. $Cl.(CH_2)_3.Br + CH_3.ONa = NaBr + Cl.(CH_2)_3O.CH_3$
   Chlorbrompropan — Chlormethoxypropan
2. $2\,Cl.(CH_2)_3O.CH_3 + K_2 = 2\,KCl + CH_3.O(CH_2)_6O.CH_3$
   Dimethoxyhexan
3. $CH_3.O(CH_2)_6O.CH_3 + 2\,HBr = 2\,CH_3.OH + BrCH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$
   Hexamethylendibromid
4. $BrCH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + Na_2 = 2\,NaBr + \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}$
   Cyklisches Hexamethylen

Aus campherartigen Verbindungen.

Die Campherarten von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O$ geben beim Behandeln mit Vitriolöl [3]) oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. = 1,7) und Behandeln des Reactionsproductes mit Natron [4]) cyklische Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}, welche isomer sind mit den aus Erdöl erhaltenen Naphthenen, Naphthylenen und Terpenen.

A. Berkenheim [5]) stellte auf diese Art aus Menthol mittelst HJ den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ vom Siedep. 169 bis 170,5° dar, der nach Petroleum riecht und mit dem Dekanaphthen des Erdöls isomer ist:

$$(CH_3)_2.CH.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3.$$

Menthol

[1]) Perkin jun., Journ. chem. soc. 53, 213 (1888). — [2]) E. Haworth und W. Perkin jun, Chem.-Ztg. 1894, S. 787. — [3]) Beckmann, Ann. Chem. 250, 358 (1889). — [4]) Atkinson, Yoshida, Journ. chem. soc. 41, 50 (1882). — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 686 (1892).

Aus Tetrahydrocarveol,

```
              CH(OH).CH2
CH3.CH<                  >CH.CH(CH3)2
              CH2 ——— CH2
```

erhält man beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200° den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der bei 175 bis 176° siedet. Das Dekanaphthylen aus Erdöl siedet bei 152 bis 154° [1]).

Erhitzt man gewöhnlichen Campher mit Jodwasserstoffsäure auf 200°, so entstehen Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n-2} [2]):

```
CH2——CH———CH2
 | CH3.C.CH3 |
CO———C(CH3)—CH2
```

Starodubsky [3]) erhielt auf diese Art ein Gemisch von isomeren Dekanaphthylenen, $C_{10}H_{18}$, die sich durch HJ in Dekanaphthene, $C_{10}H_{20}$, überführen lassen, welche identisch sind mit den aus Erdöl dargestellten Dekanaphthenen.

Pulegon geht beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unter Druck in Aceton und β-Methylhexamethylenketon über, nach der Gleichung [4]):

```
        CH3                        CH3
        |                          |
        CH                         CH
     CH2/  \CH2                 CH2/  \CH2
       |    |    + H2O  =        |    |    + CH3.CO.CH3.
     CH2\  /CO                  CH2\  /CO
        C                          CH2
        ||                  β-Methylhexamethylenketon
        C
       /  \
    CH3    CH3
```

Die Ausbeute an Keton kann bis 65 Proc. der Theorie gesteigert werden, wenn man nach Angaben Zelinsky's statt Wasser starke Schwefelsäure anwendet. Das Keton lässt sich in den betreffenden Alkohol und dieser in das Jodid überführen, welch letzteres mit HJ bei 230° in Methylhexamethylen, C_7H_{14}, übergeht, welches isomer ist mit dem Heptanaphthen des Erdöls.

Aus Dicarbonsäuren der Form $C_nH_{2n-2}O_4$.

β-Methyladipinsäure, $COOH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, beziehungsweise ihr Kalksalz, liefert bei der trockenen

---

[1]) Starodubsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 64. — [2]) Weyl, Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 96 (1868). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 65. — [4]) O. Wallach, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1595 (1896); Ann. Chem. 1896, S. 338.

Destillation das β-Methylketocyklopentan (m-Methylketopentamethylen),

$$CH_3.\underline{CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2}$$

welches bei 143,5° siedet (bei 742 mm) und ein specif. Gew. = 0,9314 bei 0° besitzt.

Aus diesem Keton lässt sich der cyklische Kohlenwasserstoff, C_6H_{12} (Methylpentamethylen), auf drei Arten darstellen: 1. durch Ueberführung des Ketons in den Alkohol und Reduction des letzteren mit HJ; 2. durch Darstellung des Amins und Erhitzen desselben mit HJ auf 250 bis 260°; 3. durch Ueberführung des tertiären Alkohols aus dem Keton in das Jodür und Behandlung des letzteren mit einem Zinkkupferpaar [1]).

Dimethyladipinsäure geht bei der trockenen Destillation mit Kalk in Dimethylpentamethylen, C_7H_{14}, über, welches isomer ist mit Heptanaphthen aus Erdöl [2]).

Normale Pimelinsäure, $COOH.CH_2.(CH_2)_4.COOH$, geht bei der trockenen Destillation ihres Kalksalzes in das Keton

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CO \end{array}$$

über; aus dem Keton resultirt ein cyklischer Kohlenwasserstoff, C_6H_{12} (Methylpentamethylen [3]).

α-Methylpimelinsäure geht leicht in das betreffende Keton über, welches bei Einwirkung von Natrium auf die ätherisch-wässerige Lösung den Alkohol liefert. Das Jodür des Alkohols giebt beim Erhitzen mit HJ auf 230° den Kohlenwasserstoff, C_7H_{14} [4]) (Heptanaphthen), welcher identisch ist mit dem von Milkowsky [5]) aus Erdöl isolirten, und aus Pulegon synthetisch dargestellten Heptanaphthen [6]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ COOH \qquad\qquad\qquad COOH \end{array}$$

α-Methylpimelinsäure

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH.CH_3 \\ CO \end{array}$$

Methylhexamethylenketon

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH.CH_3 \\ CH_2 \end{array}$$

Methylhexamethylen

Dimethylpimelinsäure liefert bei der Destillation mit Kalk das Dimethylketohexamethylen vom Siedep. 173 bis 174°, dessen

[1]) Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3513 (1892); 26, 774 (1893); Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 11, 214, 223. — [2]) Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 448. — [3]) Baeyer, Ann. Chem. 278, 111; siehe auch: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 215. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, S. 316. — [5]) Ebend. 1885, S. 38. — [6]) Ann. Chem. 1896, S. 338; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 277; Chem.-Ztg. 1897, S. 564.

entsprechender Alkohol vom Siedep. 174 bis 174,5° bei Einwirkung von HJ in der Kälte das Jodid giebt, welches in den Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, das 1, 3-Dimethylhexamethylen übergeführt werden kann[1]):

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad (CH_2)_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-CH-COOH \end{array} = CO_2 + H_2O + \begin{array}{l} CH_3-CH \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\quad \\ \quad (CH_2)_3 \quad > CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad \\ CH_3-CH \diagup \end{array}$$

Dimethylpimelinsäure — Dimethylketohexamethylen

$$C_8H_{16} = CH_2 \langle \begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3) \\ CH_2-CH(CH_3) \end{array} \rangle CH_2$$

1, 3-Dimethylhexamethylen

Diäthylpimelinsäure liefert in analoger Weise den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, vom Siedep. 169 bis 171°, der identisch ist mit dem β-Dekanaphthen des Erdöls[2]):

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CH.COOH \\ \qquad\;\; | \\ \quad\;\; (CH_2)_3 \\ \qquad\;\; | \\ C_2H_5.CH.COOH \end{array} \qquad CH_2 \langle \begin{array}{l} CH_2-CH(C_2H_5) \\ CH_2-CH(C_2H_5) \end{array} \rangle CH_2$$

Diäthylpimelinsäure — 1, 3-Diäthylhexamethylen

Trimethylpimelinsäure geht durch das Keton in den Alkohol über, aus dem mittelst des Jodids der Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, das Trimethyl-1, 2, 5-Hexamethylen entsteht, welches bei 142 bis 144° siedet und isomer ist mit dem Nononaphthen aus Erdöl[3]):

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_3.CH \diagup & & \diagdown CH_2 \\ | & & | \\ CH_3.CH \diagdown & & \diagup CH.CH_3 \\ & CH_2 & \end{array}$$

Trimethyl-1, 2, 5-Hexamethylen

Korksäure, $COOH.(CH_2)_6.COOH$, geht bei der Destillation mit Kalk in das Keton, Suberon genannt, über. Das Suberon, $C_6H_{12}.CO$, kann folgenden Constitutionsformeln entsprechen[4]):

---

[1]) Zelinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 780 (1895); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 72. — [2]) Zelinsky und Rudewitsch, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 324. — [3]) Zelinsky und Reformatsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 2943; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 601. — [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 806, 808 (1874); Ann. Chem. 199, 148 (1879).

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CO \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup\quad\diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown\quad\diagup CH.CH_3 \\ CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>CH.C_2H_5$$

$$CH_2\!\!<\!\!\begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array}\!\!>CH.C_3H_7.$$

Aus dem Suberon entsteht durch allmähliches Eintragen von Na in die siedende alkoholische Lösung der Suberylalkohol vom Siedep. 184 bis 185° (755 mm), der beim Erwärmen mit HJ den Kohlenwasserstoff C_7H_{14}, vom Siedep. 97 bis 101°, liefert, der identisch ist mit Heptanaphthen aus Erdöl[1]).

Aus Dicarbonsäuren der Form $C_nH_{2n-4}O_4$.

Camphersäure, $\begin{array}{l} CH_2.C(CH_3).COOH \\ |\qquad | \\ CH_2.C(C_3H_7).COOH \end{array}$, geht beim Behandeln mit PCl_5 etc. etc. in das Anhydrid über.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Camphersäureanhydrid entsteht die Isolauronsäure[2]).

Nach Bubo's Annahme der Constitutionsformel für Camphersäure würde die Reaction folgendermaassen verlaufen:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH_2\diagup\quad\diagdown C<^{CH_3}_{CO} \\ |\qquad\quad | \qquad\quad >O \\ CH_2 \text{———} CH-CO \end{array} = CO + \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH_2\diagup\quad\diagdown C-CH_3 \\ |\qquad\quad \| \\ CH_2 \text{———} C-COOH \end{array}$$

Aus der Isolauronsäure erhielt Blank beim Erhitzen auf 300° den cyklischen Kohlenwasserstoff, C_8H_{14} (Oktonaphthylen), welchen Zelinsky und Lepeschkin[3]) durch Erhitzen mit HJ auf 200° in den gesättigten Kohlenwassserstoff, C_8H_{16} (Oktonaphthen), überführten.

Seinen Eigenschaften nach besitzt dieser synthetische Kohlenwasserstoff einen sechsgliedrigen Kern:

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 77; 1893, S. 364, 547, 691. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 1191 (1889). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 407.

```
  CH3  CH3
     \/
     C
CH2 /  \ CH2
   |    |
CH2 \  / CH2
     CH2
```

Aus Dicarbonsäuren der Form $C_nH_{2n-8}O_6$.

```
                          CH2.CO.CH.COOH,
Succinylbernsteinsäure,   |         |          liefert den
                   COOH.CH.CO.CH2
```

Dimethylester, welcher mit Schwefelsäure behandelt in p-Diketohexamethylen übergeht; versetzt man dieses mit Natriumamalgam und leitet CO_2 durch, so geht es in Chinit über:

```
   /CH2.CH2\                   /CH2.CH2\
CO          CO        OH.CH           CH.OH.
   \CH2.CH2/                   \CH2.CH2/
p-Diketohexamethylen     Hexamethylenparaglycol oder Chinit
```

Behandelt man den Chinit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und zersetzt das gebildete Dijodid mit Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} [1]).

Aus Condensationsproducten von Aldehyden mit Acetessigester.

E. Knövenagel[2]) arbeitete eine allgemeine Synthese für hydroaromatische Verbindungen aus. Man condensirt vorerst Aldehyde mit Acetessigester zu 1,5-Diketonen, welche sich durch Abspaltung von Wasser in hydroaromatische Carbonsäureester überführen lassen. Letztere geben bei der Verseifung $2\,CO_2$ ab und gehen in Cyklohexanone über; diese können durch die entsprechenden Alkohole (Cyklohexenole) unter Abspaltung von Wasser in Cyklohexadien übergeführt werden:

```
2CH3.CO.CH2.COO.C2H5 + CH3.COH
 = H2O + C2H5.OOC.CH.C(O).CH3
                  |
                  CH.CH3
                  |
         C2H5.OOC.CH.CO.CH(H2).
```

Die eingeklammerten H- und O-Atome treten unter Bildung von Wasser aus und es entsteht:

---

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1037 (1893); 26, 229 (1894). — [2]) Ann. Chem. 281, 25 (1894); 288, 321 (1895); 289, 131 (1895).

$$
\begin{array}{l}
C_2H_5.OOC.CH.C.CH_3 \\
\quad CH_3.CH \qquad \| \\
C_2H_5.OOC.CH.CO.CH
\end{array}
$$

und unter Austritt der beiden Carboxäthylgruppen entsteht:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 — C.CH_3 \\
CH_3.CH \qquad \| \\
CH_2.CO.CH
\end{array}
$$

oder allgemeiner:

$$
\begin{array}{c}
CH—R \\
H_2C \qquad CH_2 \\
OC \qquad C—CH_3 \\
CH
\end{array}
$$

Aus den Ketonen entstehen Alkohole:

$$
\begin{array}{c}
CH—R \\
H_2C \qquad CH_2 \\
OH.HC \qquad C—CH_3 \\
CH
\end{array}
$$

und aus diesen unter Abspaltung von Wasser die Cyklohexadien:

$$
\begin{array}{ccc}
CH.R & CH.R & CH.R \\
H_2C \quad CH_2 & HC \quad CH_2 & H_2C \quad CH_2 \\
OH.HC \quad CH.CH_3 & HC \quad CH.CH_3 & H_2C \quad CH.CH_3 \\
CH_2 & CH_2 & CH_2 \\
\text{Cyklohexanol} & \text{Cyklohexen} & \text{Cyklohexan}
\end{array}
$$

Constitutionsbestimmung.

Die Constutionsbestimmung der Naphthene bildet heute noch eine grosse Schwierigkeit bei ihrer Erforschung, obgleich es bereits gelungen ist, bei vielen Individuen die Structur mit Sicherheit zu erkennen. Naturgemäss dient die Synthese als bestes Mittel zur Constitutionsbestimmung, doch leider sind bei den meisten bis jetzt bekannten Synthesen von cyklischen Polymethy-

lenen die Ausgangsproducte selbst in Bezug auf ihre chemische Structur noch nicht völlig bekannt.

Einige Reactionen sind für den grössten Theil der Naphthene anwendbar und können immerhin als Hülfsmittel dienen, um in manchen Fällen Aufklärung über die chemische Natur eines einzelnen Individuums zu erlangen.

Einwirkung von Salpetersäure. Salpetersäure wirkt auf alle Naphthene, besonders beim Erwärmen, stark oxydirend[1]). Aschan[2]) benutzte diese Reaction, um im Hexanaphthen den Sechsring nachzuweisen, indem er auf die bei 80° siedende Fraction des Apscheronschen Erdöls (Hexanaphthen) die 10fache Menge Salpetersäure vom specif. Gew. 1,42 bei aufgesetztem Rückflusskühler 50 bis 60 Stunden bei Siedetemperatur des Gemisches einwirken liess und dabei Adipinsäure in guter Ausbeute erhielt. Durch diese Reaction war die Anwesenheit von Hexamethylen im Hexanaphthen bewiesen.

Andererseits bewies Kishner[3]), dass das synthetische Hexahydrobenzol Wreden's keinen Sechsring, sondern einen Fünfring besitzt durch Nitrirung desselben mit schwacher Salpetersäure vom specif. Gew. 1,075, wobei ein tertiäres Nitroproduct,

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > C(NO_2).CH_3, \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{array}$$

entsteht, welches auf die Anwesenheit der tertiären Gruppe $>CH$ im Kohlenwasserstoff hinweist, die aber entsprechend der Formel C_6H_{12} nur bei Annahme eines Fünfringes möglich ist.

Die Oxydation mit rother Salpetersäure kann durch den Charakter der dabei entstehenden Producte unter Umständen ebenfalls ein Kriterium für die chemische Constitution des Kohlenwasserstoffs bilden[4]).

Von grosser Bedeutung für die Structurbestimmung cyklischer Polymethylene ist die Friedel-Crafts'sche Reaction, die zuerst von Zelinsky[5]) für die Naphthene angewandt wurde. Es hat sich nämlich gezeigt, dass sowohl die natürlichen als auch die synthetischen cyklischen Polymethylene bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromaluminium in Gegenwart von Chloranhydriden organischer Säuren Ketone bilden, bei denen der Typus des Kerns völlig erhalten bleibt. Man hat es dadurch in der Hand, aus cyklischen Polymethylenen von positiv bekannter Structur verschiedene Ketone aufzubauen und diese sodann in ihren Eigen-

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 185. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1769 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897. — [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1803 (1898). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 402.



schaften mit in derselben Weise aus Naphthenen aufgebauten Ketonen zu vergleichen.

Durch Oxydation der Ketone mittelst alkalischer Permanganatlösung kann man die betreffenden Säuren erhalten, und giebt diese Reaction abermals einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution der natürlich vorkommenden Naphthensäuren.

Endlich käme für die Constitutionsbestimmung noch die Dehydrogenisation mittelst Schwefel beim Erhitzen unter Druck in Betracht, wie sie zuerst von Markownikoff angewandt wurde. Allerdings ist der Mechanismus dieser Reaction noch nicht völlig aufgeklärt. Octonaphthen geht z. B. beim Erhitzen mit Schwefel im Rohre auf 210 bis 230° nach mehrmaliger Wiederholung der Operation in m-Xylol über. Diese Reaction lässt aber für den Kohlenwasserstoff sowohl den Sechs- als auch den Fünfring im Kerne zu. Bei Annahme des Sechsringes wäre eine einfache Dehydrogenisirung anzunehmen, wogegen ein Fünfring erst gesprengt und während der Dehydrogenisirung aufgerollt werden müsste[1]; das an der Sprengstelle befindliche C-Atom müsste sodann in das mittlere C-Atom der Seitenkette unter Bildung des Sechsringes eingreifen.

```
       CH2                                              CH
H2C/      \CH.CH2.CH2.CH3                   CH3.C/      \C.CH3
   |   ↑  |                   — 6 H  =          |        |
H2C---|---CH2                                 HC\      /CH
       |                                            CH
Octonaphthen
```

Cyklische Polymethylene, C_nH_{2n}.

1. Kohlenwassertstoffe, C_6H_{12}.

Hexahydrobenzol, C_6H_{12} =

```
        CH2
   H2C/    \CH2
      |     |
   H2C\    /CH2
        CH2
```

. Der Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Wreden[2]) durch 24stündiges Erhitzen von Benzol mit Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,96 auf 280° erhalten und als hexahydrirtes Benzol betrachtet. Kishner[3]) nahm die Arbeiten Wreden's wieder auf und unternahm die

[1]) Bruhn, Chem.-Ztg. 1898, S. 900. — [2]) Ann. Chem. 187, 163 (1877); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1877, S. 242. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891, S. 20; 1892, S. 450.

Hydrogenisirung bei garantirt reinem Benzol. Um das Reactionsproduct von beigemengten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu befreien, wird es mit Triphenylmethan versetzt, wobei letztere krystallinisch ausfallen.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff hat den Siedepunkt 69 bis 71°; specif. Gew. 0,7473 bei 0° und 0,7287 bei 20°. Rauchende Schwefelsäure löst ihn unter SO_2-Entwicklung auf, wobei sie sich stark bräunt. Rauchende Salpetersäure wirkt bei 0° nur sehr träge, bei ungehinderter Selbsterwärmung hingegen sehr heftig ein, doch entsteht hierbei kein Nitrobenzol.

Die spätere Forschung zeigte allerdings, dass die Reaction zwischen Benzol und Jodwasserstoff bei hohen Temperaturen keinesfalls so glatt verläuft, wie man angenommen hatte, sondern dass dabei Umlagerungen stattfinden, indem das Benzol vorerst in Cyklohexan und dieses weiter in Hexamethylen und Methylpentamethylen unter gleichzeitiger Abspaltung von Hexan verwandelt wird [1].

A. v. Baeyer [2] behandelte Succinylbernsteinsäureester mit Schwefelsäure, wobei das p-Diketohexamethylen entsteht, welches mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 in Chinit übergeht:

$$CO\begin{matrix} \diagup CH_2 . CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 . CH_2 \diagup \end{matrix}CO \text{ geht über in: } OH.CH\begin{matrix} \diagup CH_2 . CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 . CH_2 \diagup \end{matrix}CH.OH.$$

p-Diketohexamethylen — Hexamethylenparaglycol oder Chinit

Der Chinit liefert mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ein Dijodid, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in den Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, übergeht. Siedep. 69 bis 71°, specif. Gew. 0,7473 bei 0°.

Hexanaphthen aus Erdöl, C_6H_{12}.

1. Cyklohexan (Hexamethylen), $CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2$ (ringförmig geschlossen). Der Kohlenwasserstoff lässt sich aus der kaukasischen Naphtha abscheiden [3]. In geringen Mengen kommt er in vielen Erdölen vor und wurde in reinem Zustande aus galizischem und amerikanischem Oel isolirt [4].

---

[1] Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 275; Markownikoff, ebend. 1898, S. 180; Kishner, ebend. 29, 588, 595 (1897); Journ. prakt. Chem. 56, 364. — [2] Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1037 (1892); 26, 229 (1893). — [3] Markownikoff und Konowaloff, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 577, 1234 (1895); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 156. — [4] E. C. Fortey, Proc. of the chem. soc. 1897, S. 161.

Um das Hexamethylen in reinem Zustande aus dem Erdöl zu gewinnen, geht man entweder vom Jodid oder Amin aus, wie es bei den allgemeinen Darstellungsmethoden angegeben ist.

Der Kohlenwasserstoff hat einen reinen Benzingeruch, siedet bei 80 bis 82° (Markownikoff und Konowaloff), 80,5 bis 80,6° (Fortey), besitzt das specif. Gew. 0,769 bei 15° (Markownikoff), 0,7722 bei 0° (Fortey) und erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether bei — 46°; saugt man den flüssig gebliebenen Antheil ab, so erhält man ihn in sehr reinem Zustande, wobei sein Erstarrungspunkt bei — 11° liegt [1]).

Chlorid, $C_6H_{11}.Cl$. Durch Einleiten von Chlor in ein Gefäss, in dem der Kohlenwasserstoff auf Wasser schwimmt; die Reaction muss bei Abschluss directen Sonnenlichtes vor sich gehen und ist beendet, wenn die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung angenommen hat. Das reine Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die, an und für sich ziemlich beständig, sich in Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit oder Salzsäure rasch zersetzt. Es besitzt einen starken Geruch, siedet bei 142° bei 750 mm (Markownikoff und Konowaloff), 141,3 bis 141,6° bei 768 mm (Fortey); das specif. Gew. beträgt 0,978 bei 15° (Markownikoff und Konowaloff), 0,9991 bei 0° (Fortey). — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge reagirt es ziemlich schwer und es resultirt der ungesättigte Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, nebst dem gemischten Aether, $C_6H_{11}.O.C_2H_5$.

Dichlorid, $C_6H_{10}.Cl_2$. Beim Einleiten von trockenem Chlor in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs entsteht das Dichlorid neben Mono- und Polychloriden. Farblose, an der Luft rasch blau werdende Flüssigkeit vom Siedep. 194 bis 195° (Fortey).

Jodid, $C_6H_{11}.J$. Es entsteht in sehr schlechter Ausbeute beim Erhitzen des Chlorids mit HJ und rothem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 140 bis 145°. Schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich an der Luft bald dunkel färbt, vom Siedep. 193° bei 765 mm und dem specif. Gew. 1,626 bei 15°.

Bromide. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff gar nicht und bei 100° nur schwach ein, ebenso verläuft die Reaction bei Zusatz von $AlBr_3$ sehr unregelmässig. Zur Darstellung der Bromide verfährt man nach Markownikoff [2]) am besten folgendermaassen: Man lässt in einem geschlossenen Gefässe auf den Kohlenwasserstoff Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ während dreier Tage einwirken, bringt das Reactionsproduct in

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 356. — [2]) Ebend. 1898, S. 161.

eine flache Schale, lässt alles überschüssige Brom freiwillig verdampfen, spült hierauf mit verdünnter Lauge in einen Scheidetrichter und schüttelt rasch mit dem dreifachen Volumen Petroleumäther aus, der sofort abgezogen wird. Nach einiger Zeit krystallisiren die Bromide aus.

$C_6H_{11}.Br$. Farblose Flüssigkeit, die unter geringer Zersetzung bei 162 bis 163° siedet (Fortey).

($C_6H_4Br_8 + C_6H_5Br_7$). Aus heissem, absolutem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 121,5 bis 122,5°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Benzol; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, welche bei 160° vollständig ist. Das Bromproduct ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Bromide (Markownikoff):

```
CHBr—CBr2\                     CH2—CBr2\
|          >CBr.CH3   und      |         >CBr.CH3
CBr2——CBr2/                    CBr2—CBr2/
```

Nitrohexanaphthen, $C_6H_{11}.NO_2$. — Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (1,515) auf den Kohlenwasserstoff in der Kälte oder besser beim Erwärmen auf 50°. — Bei der Darstellung des Körpers verwendet man vortheilhaft verdünnte Salpetersäure (1,075), mit der der Kohlenwasserstoff 10 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt wird. Das Reactionsproduct wird bis zum Auftreten brauner Dämpfe abdestillirt und der Rückstand fractionirt (bei 40 mm). — Die Fraction 106 bis 110° enthält den grössten Theil der Mononitroproducte und wird behufs Entfernung der tertiären Nitrate mit einer Lösung von NaOH in Methylalkohol gewaschen. Nach abermaligem Fractioniren erhält man das reine Mononitroproduct. Es stellt eine gelbliche Flüssigkeit vom Siedep. 109° (bei 40 mm) und 205,5 bis 206° (bei 768 mm) vor, welche nach Nitrobenzol riecht. — Specif. Gew. 1,0759 bei 0°; 1,0605 bei 20°.

Amidohexanaphthen (Hexamethylenamin), $C_6H_{11}.NH_2$. Aus dem Nitronaphthen durch Reduction mit Zinkstaub. — Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 134 bis 135°; specif. Gew. 0,88216 bei 0°, 0,86478 bei 20°; besitzt starken Ammoniakgeruch, ist leicht löslich in Wasser und wird durch die Kohlensäure der Luft in das carbaminsaure Salz übergeführt.

Salzsaures Salz, $C_6H_{11}.NH_3Cl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in langen Nadeln vom Schmelzp. 204 bis 205°; aus Lösungen in absolutem Alkohol werden durch Aether mikroskopische Nadeln mit perlmutterähnlichem Glanze vom Schmelzp. 206 bis 208,5° gefällt.

Chlorplatinat, $(C_6H_{11}.NH_3Cl)_2.PtCl_4$. Wird aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mittelst $PtCl_4$ gefällt; leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol. Aus heisser, wässeriger Lösung krystallisirt es in orangegelben Blättchen, aus kaltem Wasser in Nadeln; Aether scheidet es aus der Lösung in absolutem Alkohol in langen, dünnen, hell orangegelben Nadeln aus.

Chloraurat, $C_6H_{11}.NH_3Cl.AuCl_3 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus wässeriger Lösung gelbe Blättchen, die bei 185° zu schmelzen beginnen und zwischen 190 bis 191° völlig geschmolzen sind.

Chlormercuriat, $C_6H_{11}.NH_3Cl.HgCl_2$. Aus concentrirter Lösung in krystallinischen, farblosen Nädelchen.

Salze, $C_6H_{11}.NH_3Br$. Aus heisser, wässeriger Lösung in vierseitigen Prismen. — $C_6H_{11}.NH_3J$, aus heisser, wässeriger Lösung in Nadeln. — $C_6H_{11}.NH_3.NO_3$, lange Nadeln aus warmem Wasser. — $(C_6H_{11}.NH_3)_2SO_4$, dünne Blättchen.

Benzoylamidohexanaphthen, $C_6H_{11}.NH.C_7H_5O$. Zu seiner Darstellung schüttelt man das Amin unter Zusatz von wenig verdünnter Natronlauge in einem Kolben mit überschüssigem Benzoylchlorid, bringt das Gemisch in eine Reibschale und verreibt mit etwas starker Natronlauge; falls der Geruch nach Amin noch vorherrscht, bringt man in den Kolben zurück und wiederholt die Operation. Zum Schluss wird von den Krystallen abfiltrirt, diese mit Wasser gewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht in starkem Alkohol und Aether. Schmelzp. 146 bis 146,5°.

2. Synthetisches Hexamethylen, $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ (ringförmig geschlossen). Man erhitzt Chlorbrompropan, $Cl(CH_2)_3Br$, mit Natriummethylat, wobei Chlormethoxypropan, $Cl(CH_2)_3O.CH_3$, entsteht. Löst man dieses in Benzol und lässt Kalium darauf einwirken, so geht es in Dimethoxyhexan über nach der Gleichung:

$$2\,Cl.(CH_2)_3O.CH_3 + K_2 = CH_3.O(CH_2)_6O.CH_3 + 2\,KCl.$$

Lässt man auf das Product rauchende HBr bei 150° einwirken, so resultirt das Hexamethylendibromid, $BrCH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$; durch Lösen des Bromids in Xylol und Einwirkung von Natrium auf die Lösung wird der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} vom Siedep. 77 bis 80° abgeschieden[1]).

[1]) E. Haworth und W. H. Perkin jun., Chem.-Ztg. 1894, S. 787.

Durch trockene Destillation des Kalksalzes der normalen Pimelinsäure mit Natronkalk resultirt das Keton:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CO \end{array}$$

welches durch den Alkohol in das Jodid übergeführt werden kann. Letzteres giebt bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung oder beim Erhitzen mit HJ den Kohlenwasserstoff C_6H_{12}. — Im ersteren Falle verläuft die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur; der entstandene Kohlenwasserstoff wird mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, mit Alkali und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium fractionirt. — Siedep. 81 bis 82° (740 mm), specif. Gew. 0,7764 bei $\frac{20^0}{4^0}$ [1]).

3. Methylpentamethylen, $\overline{CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH} . CH_3$ oder

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad CH . CH_3 \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{array}$$

Der Kohlenwasserstoff entsteht durch moleculare Umlagerung bei der Hydrogenisirung von Benzol mit Jodwasserstoffsäure [2]). — Findet sich in der bei 70° siedenden Fraction des Erdöls von Apscheron [3]). — Entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des Dibromids, $CH_2Br . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CHBr . CH_3$, in Toluol [4]). — Aus β-Methyladipinsäure [5]) durch Ueberführung des Kalksalzes in das Keton, aus dem der Alkohol dargestellt wird, der bei der Reduction mit HJ in den Kohlenwasserstoff übergeht; — oder man stellt vorerst aus dem Keton das Amin dar und zersetzt es mit HJ bei 250 bis 260°; — oder durch Darstellung des tertiären Alkohols aus dem Keton, Ueberführung desselben in das Jodid und Behandlung dieses mit einem Zink-Kupferpaar.

Behufs Darstellung des Kohlenwasserstoffs wird der Alkohol mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,9 bei 205 bis 210° erhitzt, nach vier Stunden das Reactionsproduct in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas rothem Phosphor destillirt; das Destillat, welches mit den Wasserdämpfen

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. 278, 111; Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 215; Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1341 (1895). — [2]) N. Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 375 (1894); 29, 210, 531, 584 (1897); Chem.-Ztg. 1897, S. 491, 953. — [3]) Markownikoff, Konowaloff, Miller, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 179; Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1234 (1895). — [4]) Perkin jun., Journ. chem. soc. 53, 213 (1888). — [5]) Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3513 (1893); 26, 774; Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 11, 214; Ann. Chem. 307, 335 (1899).

übergeht, wird mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und über Natrium fractionirt. — In ganz reinem Zustande erhält man es aus dem β-Methylamidopentamethylen durch Erhitzen mit 20 Thln. HJ vom specif. Gew. 1,96 auf 250 bis 260°.

Siedep. 70 bis 71° (Perkin); 71 bis 73° (Kishner); specif. Gew. 0,7648 bei 0°, 0,7488 bei 20° (Kishner); 0,743 bei 20° (Markownikoff). — Brechungsvermögen $H_D = 1{,}4101$ bei 20°; moleculares Brechungsvermögen $M_D = 27{,}80$ (Kishner). — Erstarrt nicht bei — 79°.

Chloride. Chlor wirkt auf den Kohlenwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich energisch ein; am besten verläuft die Reaction, wenn man Chlor bei 45° durch Wasser leitet, auf dem der Kohlenwasserstoff schwimmt. Das Reactionsproduct enthält mehrere Chloride, die bei der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in HCl und den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} (Hexanaphthylen) zerfallen:

$$CH_3.\underline{CH.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2} - HCl = CH_3.\underline{C{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2}.$$

Siedep. 125 bis 129° — Siedep. 70 bis 72°

Das tertiäre Chlorid, $CH_3.\underline{CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}$, entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf den entsprechenden Alkohol bei 80 bis 85°. — Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, die leichter ist wie Wasser und bei 122 bis 123° (747 mm) siedet, wobei ein grosser Theil in HCl und C_6H_{10} zerfällt. Bei 439 bis 351 mm Druck destillirt das Chlorid unzersetzt bei 97 bis 98°.

Nitroproducte. Behufs Darstellung der Nitroproducte des Methylpentamethylens aus Erdöl (von Apscheron) erhitzt man die Fraction vom Siedep. 70 bis 73° im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,075 durch neun Stunden auf 115°, öffnet sodann das Rohr, um die gebildeten Gase entweichen zu lassen, und erhitzt abermals neun Stunden unter Druck. Das Reactionsproduct wird bis 72° abdestillirt und der Rückstand fractionirt. — Das rohe Nitroproduct siedet zum grössten Theil bei 91°.

a) Secundäres o-Methylnitropentamethylen, $CH_3.\underline{CH.CHNO_2.CH_2.CH_2.CH_2}$, erhält man aus dem rohen Nitroproducte durch Behandlung desselben mit Natriumalkoholat und starker Natronlauge; beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser geht das secundäre Product in die alkalische Lösung über, aus der es mittelst Essigsäure abgeschieden wird. Nach dem Abtreiben im Dampfstrome unter Zusatz von Borsäure und Frac-

tionirung des Destillats bei vermindertem Druck erhält man es als farblose Flüssigkeit von einem an Anisöl und gleichzeitig an Nitrobenzol erinnerndem Geruche vom Siedep. 97 bis 99° (bei 40 mm) und 184 bis 185° (bei 758 mm); specif. Gew. 1,0462 bei 0°.

b) Tertiäres Methylnitropentamethylen, $CH_3.CNO_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, kann aus dem Gemische des secundären und tertiären Productes durch Natriumalkoholat und Natronlauge ausgeschieden werden. Beim Fractioniren unter 40 mm Druck erhält man es als farblose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch, die bei 92° ohne Zersetzung destillirt; bei 755 mm Druck siedet es unter Zersetzung bei 177 bis 184°. — Specif. Gew. 1,0568 bei 0°, 1,0453 bei 15°.

Amine. Die Amine entstehen aus den Nitroproducten durch Reduction oder aus den Ketoximen durch Reduction mit Natrium.

a) Secundäres o-Methylamidopentamethylen, $CH_3.CH.CHNH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, entsteht aus dem Nitroproducte durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. — Flüssigkeit von ammoniakalischem, an Coniin erinnerndem Geruch, die an der Luft nicht raucht. Wasser wird von dem Amin leicht aufgenommen, wogegen es selbst schwer löslich ist in Wasser; an der Luft wird es gelb. Siedep. 121 bis 122° (bei 738 mm); specif. Gew. 0,8179 bei 0°.

Das salzsaure Salz krystallisirt schwer in feinen Nadeln, die einen vaselinartigen Brei bilden.

Das Chlorplatinat, $2C_6H_{11}.NH_3Cl + PtCl_4$, erhält man aus heisser, concentrirter Lösung in dunkelgelben Krystallen; aus weniger concentrirter Lösung beim Abkühlen in Nädelchen. Es enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich beim Erhitzen auf 240°. — In kaltem, absolutem Alkohol ist es sehr schwer, bedeutend leichter in heissem löslich.

Das Chloraurat ist leicht löslich in Wasser; aus concentrirter und verdünnter Lösung krystallisirt es in hellgelben Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, die leicht löslich sind in Alkohol und Aether.

b) m-Methylamidopentamethylen, $CH_3.CH.CH_2.CHNH_2.CH_2.CH_2$, entsteht aus dem m-Methylketopentamethylen durch Ueberführung desselben in das Ketoxim, Lösen des letzteren in absolutem Alkohol und Eintragen der vierfachen theoretischen

Menge Natriums in die siedende Lösung; von Zeit zu Zeit ersetzt man den verdampften Alkohol, verdünnt nach beendeter Reaction mit einem gleichen Volumen Wasser, treibt den grössten Theil des Alkohols ab und destillirt das Amin in vorgelegte Salzsäure. Die Lösung des salzsauren Salzes wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit pulverförmigem Kalihydrat versetzt und das Amin über wasserfreiem Aetzkali destillirt. Vor dem Fractioniren kocht man noch einige Stunden mit wasserfreiem Baryt.

Das Amin stellt eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 124° (bei 754 mm) vor, welche sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt; specif. Gew. 0,8594 bei 0°, 0,8422 bei 20°.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser.

Das Chlorplatinat stellt ein hell orangefarbiges, krystallinisches Pulver vor, welches sich ziemlich leicht in heissem Wasser löst und beim Abkühlen der Lösung in grossen Tafeln ausfällt; aus kaltem Wasser erhält man es in sehr schönen, dünnen Tafeln ohne Krystallwasser.

Das Benzoylamin, $CH_3.CH.CH_2.CH(NH.C_7H_5O).CH_2.CH_2$, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Weingeist. Aus heissem, verdünntem Weingeist erhält man es in sehr dünnen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°.

c) Tertiäres Methylamidopentamethylen, $CH_3.CNH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, entsteht aus dem tertiären Methylnitropentamethylen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. — Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, die an der Luft raucht und leicht löslich in Wasser ist. Siedep. 114° (753 mm), specif. Gew. 0,8367 bei 0°, 0,8197 bei 20°.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus ganz concentrirter, heisser Lösung in langen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 240° schmelzen.

Das Chlorplatinat, $(C_6H_{14}NCl)_2PtCl_4 + x H_2O$, fällt aus heissen Lösungen in Form von dünnen, gelben Blättchen aus; bei langsamer Krystallisation erhält man es in orangefarbigen Octaëdern und Tetraëdern. — Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol; beim Erhitzen über 205° schwärzt sich das Salz und bei 220° tritt völlige Zersetzung ein.

Das Chloraurat bildet hell orangefarbige, lange Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind; es schmilzt bei 172 bis 174° unter Zersetzung.

Das Bromid des Amins ist leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator erhält man es in langen, nadelförmigen Krystallen.

Das Bromaurat entsteht, wenn man das Bromid des Amins in concentrirter Lösung mit Goldchlorid behandelt. Beim Krystallisiren der kalten Lösung erhält man grosse Blätter, die leicht löslich sind in Weingeist und Aether, etwas weniger in Wasser.

2. Kohlenwasserstoffe C_7H_{14}.

1. Heptanaphthen aus Erdöl. Der Kohlenwasserstoff findet sich in der Fraction vom Siedep. 85 bis 105° der Apscheronschen Naphtha vor.

Siedep. 100 bis 101°; specif. Gew. 0,7778 bei 0°, 0,7624 bei 17,5°; Dampfdichte 3,57 [1]).

Chloride. Beim Durchleiten von Chlor durch den Kohlenwasserstoff erhält man ein Gemisch von Mono- und Polychloriden, letztere besonders beim Erwärmen.

Chlorid, $C_7H_{13}Cl$, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 157 bis 159° (Milkowsky); specif. Gew. 0,7969 bei 0°, 0,9589 bei 20°. — Nach Spindler [2]) stellt das Chlorid kein einheitliches Product vor und lässt sich in die drei Hauptfractionen: 150 bis 155°, 155 bis 157° und 157 bis 159° zerlegen.

Bromide. Brom reagirt energisch mit dem Kohlenwasserstoffe unter Abscheidung von HBr. Lässt man das Heptanaphthen tropfenweise zu Brom fliessen, dem etwas $AlBr_3$ zugesetzt wurde, lässt einige Tage stehen, wäscht mit Benzin und krystallisirt aus heissem Benzol um, so erhält man schwach gelbliche, gut sublimirbare Nadeln von Pentabromtoluol, $C_7H_3Br_5$, vom Schmelzp. 282 bis 183° (Spindler).

Amin, $C_7H_{13}NH_2$. Man übergiesst 10 Thle. Heptanaphthencarbonsäureamid allmählich mit einer Lösung von 11,4 Thln. Brom in einer Lösung von 3 Thln. NaOH in 200 Thln. Wasser. — Flüssigkeit vom Siedep. 151 bis 153° (Aschan).

2. Hexahydrotoluol,

```
          CH2
     H2C ⁄  \ CH.CH3
        |    |
     H2C \  ⁄ CH2
          CH2
```

entsteht aus Toluol beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Jodwasserstoff auf 280° [3]).

---

[1]) J. Milkowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1885, S. 37. — [2]) Ebend. 1891, S. 40. — [3]) Wreden, Lieb. Ann. Chem. 187, 161 (1877).

Aus Suberon, $C_6H_{12}:CO$, erhält man durch allmähliches Eintragen von Na in die siedende, alkoholische Lösung den Suberylalkohol vom specif. Gew. 0,9595 bei 15⁰ und dem Siedep. 184 bis 185⁰ (bei 755 mm). Der Alkohol geht beim Erwärmen mit HJ in den Kohlenwasserstoff, C_7H_{14}, vom Siedep. 97 bis 101⁰ über [1]).

3. Synthetisches Heptanaphthen. Beim Behandeln des Perseïts, $C_7H_{16}O_7$, mit siedender Jodwasserstoffsäure entsteht das Heptin, C_7H_{12}, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der auch aus Harzöl isolirt wurde. Schüttelt man das Heptin mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so löst sich ein Theil darin auf, während sich gleichzeitig ein zweiter ausscheidet. Nach dem Rectificiren über Natrium siedet der Kohlenwasserstoff bei 94 bis 96⁰. Seine Zusammensetzung ist C_7H_{14} und scheint er seinen Eigenschaften nach als Hexahydrotoluol aufzufassen zu sein [2]).

4. Methylhexamethylen, $C_7H_{14} = \begin{array}{l} CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH.CH_3 \end{array}$,
entsteht aus der α-Methylpimelinsäure durch trockene Destillation ihres Kalksalzes, Einwirkung von Natrium auf die ätherisch-wässerige Lösung des dabei erhaltenen Ketons, und Ueberführung des resultirenden Alkohols in das Jodür, welches beim Erhitzen mit HJ auf 230⁰ den Kohlenwasserstoff liefert [3]):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\!-\!CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ COOH \qquad\qquad\quad COOH \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\!-\!CO\!-\!CH.CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH.CH_3 \end{array}$$

α-Methylpimelinsäure — Methylhexamethylenketon — Methylhexamethylen

Erhitzt man Pulegon mit Wasser unter Druck auf 250⁰, so zerfällt es in Aceton und β-Methylhexamethylenketon. Die Ausbeute an Keton wird noch erhöht (bis 65 Proc.), wenn man statt Wasser starke Schwefelsäure anwendet [4]):

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 77; 1893, S. 364, 547, 691; Spindler und Negoworoff, Ebend. 1892, S. 364; Compt. rend. **115**, 462 (1892). — [2]) Maquenne, Compt. rend. **114**, 677, 918, 1066 (1892); Bull. soc. chim. **9**, 129 (1893); Fischer, Chem.-Ztg. Rep. **14**, 257 (1890); Lossen und Zander, Lieb. Ann. Chem. **225**, 109. — [3]) Zelinsky und Generosoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, S. 316; Ber. chem. Ges. 1895, S. 780; 1896, S. 729. — [4]) Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 277; Chem.-Ztg. 1897, S. 564; Wallach, Ann. Chem. 1896, S. 338.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CO \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CO \\ CH_2 \end{array} + CH_3.CO.CH_3.$$

Aus dem Keton lässt sich der Alkohol darstellen, dessen Jodid beim Erhitzen mit HJ auf 230° in Methylhexamethylen übergeht.

Bei beiden Darstellungsweisen erhält man jedoch den Kohlenwasserstoff nicht rein, sondern es tritt in Folge der Einwirkung von HJ bei hoher Temperatur theilweise Isomerisation des Methylhexamethylens zu Dimethylpentamethylen ein.

Um das Methylhexamethylen rein zu erhalten, behandelt man den entsprechenden Alkohol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und das dabei resultirende Bromid, $C_6H_{10}.CH_3.Br$, vom Siedep. 61,5 bis 62° bei 8 mm in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure. Oder man reagirt auf das aus dem Alkohol erhaltene Jodid mit Brom und $AlBr_3$ bei gewöhnlicher Temperatur.

Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 100,8 bis 101° (corr.) und besitzt ein specif. Gew. 0,7694 bei $\frac{20^0}{4^0}$.

Bromide. Beim Bromiren geht der Kohlenwasserstoff in Pentabromtoluol über.

5. Dimethylpentamethylen, $\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad | \\ CH_2-CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\; > CH_2 \\ CH_2-CH \diagup \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$, entsteht in derselben Weise durch Destillation der Dimethyladipinsäure mit Kalkhydrat, ferner bei der Darstellung von Methylhexamethylen durch Isomerisation.

Der Kohlenwasserstoff besitzt einen angenehmen Erdölgeruch, siedet bei 93° und besitzt das specif. Gew. 0,7543 bei $\frac{20^0}{4^0}$. Von Brom wird er nicht angegriffen[1]).

---

[1]) Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 448.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{16}.

1. **Octonaphthen aus Erdöl**, C_8H_{16}. Der Kohlenwasserstoff kann aus der Fraction des kaukasischen Erdöls vom Siedep. 116 bis 120° isolirt werden[1]). Siedep. 119°; specif. Gew. 0,7649 bei 0°, 0,7503 bei 18°.

Chloride. Beim Chloriren erhält man mehrere isomere Chloride, aus deren Gemisch drei Hauptfractionen ausgeschieden werden können: a) 164 bis 167°, specif. Gew. 0,9159 bei 20°. — b) 169 bis 172°, specif. Gew. 0,923 bei 20°, und c) 174 bis 176°, specif. Gew. 0,9374 bei 20°[2]).

Jodide. Dieselben entstehen aus den Chloriden beim Erwärmen mit trockenem CaJ_2; sie liefern mit feuchtem Silberoxyd in der Wärme die betreffenden Alkohole.

a) **Jodid** aus dem Chlorid vom Siedep. 174 bis 176°, liefert mit essigsaurem Silber einen Ester vom Siedep. 196 bis 200°.

b) **Jodid** aus dem Chlorid vom Siedep. 169 bis 172°, giebt mit feuchtem Silberoxyd den Alkohol, der sich zu einem Keton oxydiren lässt.

2. **Isooctonaphthen aus Erdöl.** Findet sich in der Fraction des kaukasischen Erdöls, die bei 122 bis 125° siedet[3]).

Siedep. 122 bis 124° (der grösste Theil bei 122,3°); specif. Gew. 0,7768 bei 0°, 0,7637 bei 17,5°.

Chloride. Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Chlor in der Kälte und Siedehitze erhält man mehrere isomere Mono-, Di- und Polychloride, deren Gemisch hauptsächlich bei 176 bis 182° destillirt.

Nitroproduct. Siedep. 123 bis 126°.

Amin. Siedep. 160°; specif. Gew. 0,8580 bei 0°.

3. **Synthetisches Octonaphthen.** a) **Hexahydro-m-Xylol**, C_8H_{16}, =

```
              CH2
            /     \
        H2C         CH.CH3
         |           |
        H2C         CH2
            \     /
             CH.CH3
```

erhielt **Wreden**[4]) aus m-Xylol oder Camphorsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bei 280°. Entsteht ferner beim Erhitzen von Heptanaphthencarbonsäure mit HJ und rothem Phosphor auf 210 bis 240°[5]).

---

[1]) **Beilstein** u. **Kurbatoff**, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880); **Markownikoff** u. **Ogloblin**, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 329. — [2]) **Jakowkin**, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 294. — [3]) **M. Putochin**, Ebend. 1884, S. 295. — [4]) Lieb. Ann. Chem. 1877, S. 155, 187; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **6**, 55 (1874); **9**, 247 (1877). — [5]) **Aschan**, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 2718 (1891).

Siedep. 116 bis 120° (Wallach); 117 bis 118° bei 742 mm (Aschan); 115 bis 118° (Wallach). — Specif. Gew. 0,781 bei 0° (Wallach); 0,7706 bei 0°, 0,7580 bei 17° (Aschan); 0,764 bei 22° (Wallach). — Brechungsindex $n_D = 1{,}4186$ bei 17° (Aschan), 1,4190 bei 22° (Wallach). — Moleculares Brechungsvermögen 37,32 (Aschan).

b) Hexahydro-p-Xylol, C_8H_{16}, = (Ring: $CH.CH_3$ — CH_2 — CH_2 — $CH.CH_3$ — CH_2 — CH_2), entsteht beim Erwärmen von Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, mit Chlorzink auf 150 bis 160°. — Siedep. 137,6° (corr.); specif. Gew. 0,7956 bei 4° [1]).

c) 1,1-Dimethylhexamethylen, C_8H_{16}, = (Ring: CH_2 — CH_2 — CH_2 — $C(CH_3)_2$ — CH_2 — CH_2). Die Camphersäure, beziehungsweise ihr Anhydrid geht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in die Isolauronsäure über [2]):

$$\underset{\text{Camphersäureanhydrid}}{(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} H_2C - C(CH_3)(CO) \\ H_2C - CH - CO \end{matrix}\!>\!O} = CO + \underset{\text{Isolauronsäure}}{(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} H_2C - C.CH_3 \\ H_2C - C.COOH \end{matrix}}$$

Die Isolauronsäure liefert beim Erhitzen auf 300° den ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, vom Siedep. 108,5° bei 758 mm. — Zelinsky und Lepeschkin [3]) erhielten durch Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit starker Jodwasserstoffsäure auf 200° den gesättigten Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, vom Siedep. 114° (corr.) und dem specif. Gew. 0,7686 bei $\frac{17^0}{4^0}$.

d) 1, 2-Dimethylhexamethylen, $C_8H_{16} = C_6H_{10}\!<\!\begin{matrix} CH_3\,(1) \\ CH_3\,(2) \end{matrix}$,

[1]) Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1407 (1880). — [2]) Blank, Bull. soc. chim. 15, 1191 (1889). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 407.

entsteht aus dem α-Methylketohexamethylen durch Ueberführung in den Alkohol beziehungsweise dessen Jodid und Behandlung des letzteren mit Zinkjodmethyl.

Siedep. 116 bis 118°; specif. Gew. 0,7733 bei $\frac{20^0}{4^0}$. — Der Kohlenwasserstoff geht beim Behandeln mit Brom und $AlBr_3$ in Tetrabromorthoxylol über[1]).

e) 1,3-Dimethylhexamethylen, $C_8H_{16} = C_6H_{10}\left<\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(3)\end{matrix}\right.$.

Die Dimethylpimelinsäure liefert bei der Destillation mit Kalkhydrat das bei 173 bis 174° siedende Dimethylketohexamethylen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3-CH-COOH\\ |\\ (CH_2)_3\\ |\\ CH_3-CH-COOH\end{matrix} = CO_2 + H_2O + \begin{matrix}CH_3-CH\diagdown\\ |\quad\quad\\ (CH_2)_3\quad CO.\\ |\quad\quad\\ CH_3-CH\diagup\end{matrix}$$

Das Keton durch den Alkohol in das Jodid übergeführt und letzteres reducirt, giebt den Kohlenwasserstoff:

$$C_8H_{16} = CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2-CH(CH_3)\end{matrix}\right>CH_2.$$

Siedep. 119,5° bei 753 mm; specif. Gew. 0,7688 bei $\frac{19^0}{0^0}$.

Liefert beim Bromiren mit Brom und $AlBr_3$ Tetrabrommetaxylol. — Mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht ein Nitroproduct vom Schmelzp. 175°. — Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Octonaphthen aus Erdöl[2]).

f) Aethylhexamethylen,

$$C_8H_{16} = CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right>CH\,.\,C_2H_5,$$

entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlor- und Jodhexanaphthen in einer Ausbeute von 30 Proc. der Theorie. — Siedep. 132 bis 133° bei 755 mm, specif. Gew. 0,7913 bei 0°. Bei der Reaction entsteht nebenbei Hexanaphthylen, C_6H_{10}, und ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 242 bis 243° bei 755 mm[3]).

---

[1]) Zelinsky u. Generosoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 406. — [2]) Zelinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 780 (1895); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 72. — [3]) Kursanoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 534; Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2972 (1899).

4. Kohlenwasserstoffe, C_9H_{18}.

1. Nononaphthen aus Erdöl. Der Kohlenwasserstoff findet sich in der Fraction des Apscheronschen Erdöls, die bei 135 bis 140° siedet [1]).

Siedep. 135 bis 136° (Markownikoff und Ogloblin); specif. Gew. 0,7808 bei 0°, 0,7652 bei 20° (Markownikoff und Ogloblin); Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 20° = 0,00078; wirkt auf den polarisirten Lichtstrahl nicht ein; Verbrennungswärme 10958 Calor. (Ossipoff).

Chloride. Beim Chloriren erhält man ein Gemisch isomerer Mono- und Polychloride.

a) Chlorid, $C_9H_{17}Cl$. Siedep. 182 bis 184°; specif. Gew. 0,9288 bei 20°; geht beim Erhitzen mit essigsaurem Silber im Rohre auf 170° in den Ester, $C_9H_{17}.C_2H_3O_2$, vom Siedep. 200 bis 203°, über, der eine farblose, nach Früchten riechende Flüssigkeit vorstellt.

b) Chlorid, $C_9H_{17}Cl$. Siedep. 185 bis 188°; specif. Gew. 0,9375 bei 20°; beim Erwärmen mit feuchtem Bleioxyd entsteht der Alkohol vom Siedep. 185 bis 195° und aus diesem durch Oxydation das Keton. Durch dreitägiges Erhitzen des Chlorids im Rohre bei 70 bis 90° mit CaJ_2 resultirt das Jodid, $C_9H_{17}J$, welches bei 24 mm Druck zwischen 100 und 110° übergeht; durch feuchtes Silberoxyd kann es in den Alkohol $C_9H_{17}.OH$ vom Siedep. 190 bis 192° verwandelt werden.

c) Chlorid, $C_9H_{16}Cl_2$. Das Dichlorid kann von den Monochloriden durch Destillation unter vermindertem Druck und nachheriger Fractionirung im CO_2-Strome getrennt werden. — Siedep. 225 bis 235°.

Bei allen Operationen mit den Chloriden verläuft stets eine Nebenreaction, bei der sich unter Abscheidung von HCl der Kohlenwasserstoff, C_9H_{16} (Nononaphthylen), abspaltet.

Bromide. Fügt man vorsichtig Nononaphthen zu der vierfachen Menge Brom, die mit etwas $AlBr_3$ versetzt ist, so entsteht Tribrompseudocumol (Schmelzp. 225 bis 226°).

Einwirkung von Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure entstehen Mono- und Disulfosäuren des Pseudocumols.

Nitroproducte. Erhitzt man den Kohlenwasserstoff mit dem vierfachen Volumen Salpetersäure (1 Thl. Säure 1,38 und 2 Thle. Wasser) im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° durch fünf bis sechs Stunden, so erhält man ein Nitroproduct, $C_8H_{15}.NO_2$,

[1]) Markownikoff u. Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 331 (1883); Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1873 (1883); Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 296; 1890, S. 4, 118; 1891, S. 446; 1893, S. 389, 422.

vom Siedep. 218 bis 220°; es ist ein schwach gelbliches Oel von charakteristischem Geruch, welches in concentrirten, wässerigen Lösungen der Alkalien nur wenig löslich ist. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade löst sich der Körper allmählich auf und es geht aus der Lösung nach Zusatz von Alkali beim Destilliren im Dampfstrome eine Base über, die bei 170 bis 174° siedet und deren Geruch an Coniin erinnert; ihr salzsaures Salz ist leicht löslich in Wasser, aus dem es in Blättern oder Nadeln krystallisirt. Mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich die Formel $(C_8H_{15}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ besitzt.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nononaphthen erhält man secundäre und tertiäre Nitroproducte[1]).

Secundäres Nitroproduct, $C_9H_{17}.NO_2$, Siedep. 130 bis 132° (bei 40 mm), 224 bis 226° bei gewöhnlichem Luftdruck. — Farblose Flüssigkeit von starkem Geruch und dem specif. Gew. 0,9947 bei 0°. — Bei Einwirkung von Brom auf das in Kalilauge gelöste Nitroproduct entsteht das Bromid, $C_9H_{16}Br.NO_2$, vom specif. Gew. 1,3330 bei 0°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man neben wenig Keton, $C_9H_{16}.O$, das Amin, $C_9H_{17}.NH_2$, welches eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 175,5 bis 177,5° bei 752 mm und dem specif. Gew. 0,8434 bei 0° vorstellt.

Tertiäres Nitroproduct, $C_9H_{17}.NO_2$. Siedep. 128 bis 130° (bei 40 mm), 220 bis 226° bei gewöhnlichem Luftdruck unter starker Zersetzung. Farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,9905 bei 0°. — Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure erhält man das Amin, $C_9H_{17}.NH_2$, vom Siedep. 173 bis 175° bei 751 mm.

Essigsäureester, $CH_3.COO.C_9H_{17}$. Der Ester entsteht aus dem Jodür durch Behandlung mit Silberacetat und Eisessig unter Kühlung mit Eis. — Man bringt zu 250 g des Jodürs 1½ Vol. Eisessig und 225 g festes Silberacetat, indem man gleichzeitig kühlt; sodann lässt man in einem zugeschmolzenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen und erhitzt endlich während 20 bis 30 Stunden unter häufigem Schütteln bei 125°. Das Reactionsproduct wird nach dem Filtriren bei 120° abdestillirt und das Destillat mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (Nononaphthylen) abscheidet. Derjenige Theil des Filtrates, der über 120° siedet, wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen, filtrirt, getrocknet und fractionirt. — Der Ester siedet bei 208,5° und stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem

[1]) Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 392.

specif. Gew. 0,9200 bei $\frac{20^0}{20^0}$ und 0,91836 bei $\frac{20^0}{0^0}$ vor; er ist luftbeständig, erstarrt beim Abkühlen und wird durch alkoholische Kalilauge verseift.

2. Trimethyl-1,2,5-Hexamethylen,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ CH-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH-CH_2-CH.CH_3 \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}.$$

Der Kohlenwasserstoff entsteht aus Trimethylpimelinsäure durch Ueberführung in das Keton, den Alkohol und das betreffende Jodid, welch letzteres bei der Reduction das Trimethyl-1,2,5-Hexamethylen liefert.

Siedep. 142 bis 144°; specif. Gew. 0,7807 bei 18°. — Der Kohlenwasserstoff liefert mit Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ Tribrompseudocumol in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°, die in heissem Alkohol schwer löslich sind [1].

3. 1,3-Methyl-Aethyl-Hexamethylen,

$$\begin{array}{l} \qquad CH_3 \\ \qquad \cdot \\ CH_2-CH-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-CH.C_2H_5 \end{array},$$

entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf 1,3-Brommethylhexamethylen und Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser, wobei sich der Kohlenwasserstoff abscheidet. Beim Fractioniren erhält man zwei Hauptantheile, von denen der eine bei 100 bis 102° übergeht und Methylhexamethylen ist, wogegen das 1,3-Methyl-Aethyl-Hexamethylen bei 149 bis 150° siedet; das specif. Gew. beträgt 0,7989 bei $\frac{20^0}{4^0}$.

Das Entstehen von Methylhexamethylen bei der Reaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden [2]:

$$2\,C_6H_{10}\langle{}^{CH_3}_{Br} + Zn\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5} = 2\,C_2H_5Br + Zn\langle{}^{C_6H_{10}.CH_3}_{C_6H_{10}.CH_3}$$

$$Zn\langle{}^{C_6H_{10}.CH_3}_{C_6H_{10}.CH_3} + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,C_6H_{11}.CH_3.$$

4. Hexahydrocumol, $C_6H_{11}.C_3H_7$, wurde von Kelbe [3] und Renard [4] im Harzöl nachgewiesen. — Siedep. 147 bis 150°; specif. Gew. 0,787 bei 20°.

[1]) Zelinsky u. Reformatzky, Ber. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 2943; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 601; Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 214. — [2]) Zelinsky u. Oberländer, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 496. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1970 (1886). — [4]) Ann. chim. phys. 6, sér. 1, 229.

5. Hexahydromesitylen, $C_6H_9 . (CH_3)_3$, 1, 3, 5, entsteht beim Erhitzen von Mesitylen mit Phosphorjodid. Siedep. 135 bis 138° [1]).

6. Synthetisches Nononaphthen, $C_6H_9 . (CH_3)_3$, 1, 3, 4, beim Erhitzen von Pseudocumol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohre bei 280°; Siedep. 135 bis 136°; specif. Gew. 0,7812 bei 0° [2]).

5. Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{20}$.

1. α-Dekanaphthen, $C_{10}H_{20}$. Der Kohlenwasserstoff findet sich in der Fraction der Apscheronschen Naphtha vom Siedep. 155 bis 165° vor [3]).

Siedep. 160 bis 162° (Markownikoff und Ogloblin), 162 bis 164° (Zubkoff); specif. Gew. 0,795 bei 0°, 0,783 bei 15°, 0,7936 bei 0° (Zubkoff).

Chloride. Beim Einleiten von trockenem Chlor in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Polychloriden.

Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, Siedep. 202 bis 206°, specif. Gew. 0,9390 bei 0° (Markownikoff und Ogloblin); Siedep. 206 bis 209°; specif. Gew. 0,9335 bei 0° (Zubkoff). — Beim Erwärmen mit essigsaurem Natrium in Gegenwart von Eisessig entsteht der Ester, $C_2H_3O_2 . C_{10}H_{19}$, vom Siedep. 227 bis 229° und dem specif. Gew. 0,9269 bei 0°; angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Kalilauge in den Alkohol, $C_{10}H_{19}.OH$, vom Siedep. 215° und dem specif. Gew. 0,8856 bei 0° übergeht; gleichzeitig entstehen zwei isomere Naphthylene, $C_{10}H_{18}$.

Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, Siedep. 160 bis 165° bei 60 mm. — Durch Erwärmen des Dichlorids mit Chinolin, Fractioniren des Reactionsproductes und Waschen des Destillates mit verdünnter Schwefelsäure erhält man den terpenartigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 162 bis 170°.

Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl_3$, Siedep. 180 bis 190° bei 60 mm.

2. β-Dekanaphthen, $C_{10}H_{20}$ [4]), findet sich in der Fraction 160 bis 170° der Apscheronschen Naphtha. Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 168,5 bis 170° bei 752 mm und hat das specif. Gew. 0,8076 bei 0° und 0,7929 bei 20°.

---

[1]) Baeyer, Lieb. Ann. Chem. 155, 273. — [2]) Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, 255 (1887). — [3]) Markownikoff und Ogloblin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, S. 332; Zubkoff, ebend. 1890, S. 64. — [4]) Markownikoff und Rudewitsch, ebend. 1893, S. 385; 1898, S. 586.



Chloride. Beim Chloriren entstehen sowohl in der Kälte als auch in der Wärme Mono- und Dichlorproducte.

Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, vom Siedep. 145 bis 147° bei 110 mm und 213 bis 216° bei gewöhnlichem Luftdruck, entsteht beim Durchleiten von Chlor durch Wasser, auf dem der Kohlenwasserstoff schwimmt.

Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, vom Siedep. 147 bis 149° bei 110 mm und 216 bis 219° bei gewöhnlichem Luftdruck, entsteht beim Chloriren der Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffes.

Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht in beiden Fällen neben den Monochloriden; Siedep. 164 bis 167° bei 60 mm.

Erhitzt man die Monochloride mit essigsaurem Natrium im geschlossenen Rohre bei 250°, so entsteht neben dem Naphthylen, $C_{10}H_{18}$, der Essigsäureäther, $C_{10}H_{19}.O_2.C_2H_3$, vom Siedep. 236 bis 239° und fruchtähnlichem Geruch.

Nitroproducte. Beim wiederholten Erhitzen des β-Dekanaphthens mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,075 im geschlossenen Rohre auf 120 bis 125°, wobei jedesmal fünf bis sechs Stunden hindurch erhitzt wird, erhält man ein Gemisch von secundären und tertiären Nitroproducten. Um die Producte zu trennen, erwärmt man das Gemisch mit Kalilauge (1:2) längere Zeit auf dem Wasserbade, wobei das secundäre Nitroproduct in Lösung geht. Nach dem Trennen fällt man es mit gasförmigem Schwefelwasserstoff aus und destillirt im Dampfstrome ab.

a) Secundäres Nitroproduct, $C_{10}H_{19}.NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Siedep. 148 bis 150°; specif. Gew. 0,9931 bei 0°, 0,9778 bei 20°.

b) Tertiäres Nitroproduct, $C_{10}H_{19}.NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Siedep. 146 bis 148°; specif. Gew. 0,9979 bei 0°, 0,9831 bei 20°.

Bromnitrodekanaphthen, $C_{10}H_{18}.Br.NO_2$. Setzt man zu der Lösung des secundären Nitroproductes in Kalilauge unter Kühlung mit Eis allmählich Brom bis zur schwach gelblichen Färbung zu, so scheidet sich der Körper in Form eines schweren Oeles ab. Mit Lauge und Wasser gewaschen und im Dampfstrome abdestillirt, erhält man ihn als farbloses Oel von charakteristischem Geruch und dem specif. Gew. 1,3740 bei 0°, 1,3552 bei 20°.

Amine. Beide Nitroproducte geben bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die entsprechenden Amine, welche, getrocknet und über BaO destillirt, farblose Flüssigkeiten von ammoniakalischem Geruch vorstellen.

a) Secundäres Amidodekanaphthen, $C_{10}H_{19}.NH_2$. Siedep. 202 bis 204° bei 754 mm; specif. Gew. 0,8683 bei 0°, 0,85499 bei 20°; moleculares Brechungsvermögen 49,28.

b) Tertiäres Amidodekanaphthen. Siedep. 199 bis 201° bei 754 mm; specif. Gew. 0,8675 bei 0°, 0,85305 bei 20°; moleculares Brechungsvermögen 49,02.

3. Iso-Dekanaphthen. Der Kohlenwasserstoff wurde von N. Starodubsky[1]) aus dem Erdöl von Balachany und Bibi-Eybat isolirt. — Siedep. 150 bis 152°; specif. Gew. 0,8043 bei 0° (Balachany) und 0,8072 bei 0° (Bibi-Eybat).

Chloride. Beim Chloriren entstehen mehrere isomere Chloride und besonders das Chlorid $C_{10}H_{19}.Cl$, vom Siedep. 197 bis 200° und dem specif. Gew. 0,9679 bei 0°.

Jodid, $C_{10}H_{19}J$, vom Siedep. 140 bis 143° bei 40 mm und dem specif. Gew. 1,3437 bei 0°, entsteht aus dem Chlorid neben einem isomeren Jodid vom Siedep. 137 bis 140°.

4. Synthetisches β-Dekanaphthen,

$$\begin{array}{lll} CH_2—CH.(C_2H_5)—CH_2 & & \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | & & \\ CH_2———CH_2———CH.(C_2H_5) & & \end{array}$$

oder 1, 3-Diäthylhexamethylen. Der Kohlenwasserstoff wurde von Zelinsky und Rudewitsch[2]) aus der Diäthylpimelinsäure dargestellt.

Lässt man Bromtrimethylen auf Natriumcyanbuttersäureäther oder Natriumäthylmalonsäureäther einwirken, so erhält man ein Gemisch zweier stereoisomerer Diäthylpimelinsäuren. Durch Destillation der Kalksalze im CO_2-Strome erhält man das Keton vom Siedep. 205 bis 207° und dem specif. Gew. 0,9221 bei 0°, welches bei der Reduction das Gemisch der betreffenden Alkohole, $C_{10}H_{19}.OH$, liefert. Der eine Alkohol krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 77 bis 78°; aus dem Alkohol beziehungsweise dem Jodür kann durch Reduction mit Zink und Salzsäure der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, erhalten werden. Siedep. 169 bis 171°; specif. Gew. 0,7957 bei 22°:

$$\begin{array}{c} C_2H_5.CH.COOH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ C_2H_5.CH.COOH \\ \text{Diäthylpimelinsäure} \end{array} = CO_2 + H_2O + \begin{array}{c} C_2H_5.CH\diagdown \\ | \qquad \\ (CH_2)_3 \quad CO. \\ | \qquad \\ C_2H_5.CH\diagup \\ \text{Keton} \end{array}$$

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 64. — [2]) Kaiserl. Gesellsch. von Freunden der Naturwissensch. in Moskau 1895; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 324.

Nach A. Berkenheim[1]) geht das Menthol, $(CH_3)_2CH . CH\langle{}^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH . OH}\rangle CH . CH_3$, beim Behandeln mit HJ in den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, über, der identisch ist mit β-Dekanaphthen. Der Kohlenwasserstoff ist farblos; riecht in unreinem Zustande nach Petroleum, verliert jedoch diesen Geruch mit dem Grade der Reinheit. — Siedep. 169 bis 170,5°.

Beim Chloriren entsteht ein Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, welches bei 208 bis 210° siedet.

Durch Untersuchungen von Rudewitsch[2]) konnte allerdings keine Analogie zwischen dem Kohlenwasserstoffe aus Menthol und Dekanaphthen gefunden werden.

Schtschukareff[3]) erhielt den Kohlenwasserstoff aus Terpinhydrat beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 210°. — Specif. Gew. 0,797 bei 15°.

Montgolfier[4]) ging vom Terpendihydrochlorid, $C_{10}H_{16} . 2HCl$, aus, welches beim Erwärmen mit Natrium den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, vom Siedep. 170° (corr.) und dem specif. Gew. 0,8179 bei 0° liefert.

5. Terpentetrahydrür, $C_{10}H_{20}$, entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure auf 150 bis 275°, oder von Pinenhydrochlorid mit HJ auf 200° [5]).

a) α-Terpentetrahydrür, Siedep. 160 bis 162°; specif. Gew. 0,802 bei 0°.

b) β-Terpentetrahydrür, Siedep. 164°; specif. Gew. 0,806 bei 0°; moleculares Brechungsvermögen 76,7 [6]).

6. Tetramethylhexamethylen, $C_{10}H_{20}$ =

```
         CH3  CH3
          |    |
   CH2—CH—CH
   |              |
   CH —CH—CH2
   |     |
   CH3  CH3
```

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 686 (1892). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 388. — [3]) Ebend. 22, 297 (1890). — [4]) Ann. chim. phys. 5. Sér. 19, 158. — [5]) Orlow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 45 (1883); Wallach, Berkenheim, Lieb. Ann. Chem. 268, 226. — [6]) Kanonnikoff, Journ. prakt. Chem. 31, 352.

```
           CH3  CH3
            |    |
     CH2—CH—CH
oder  |          |
     CH2—CH—CH
            |    |
           CH3  CH3
```

Der Kohlenwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphylamin [1]).

Lässt man auf das salzsaure Camphylamin eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali bei Wasserbadtemperatur einwirken, so entsteht der Salpetrigsäureester, der beim Kochen mit Lauge zerfällt und bei nachheriger fractionirter Destillation drei Hauptfractionen liefert: a) bis 190°, b) 190 bis 200°, c) 200 bis 210°. — Die erste Fraction enthält einen terpenartigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 153 bis 155° bei 755 mm, wogegen die beiden anderen Fractionen bei neunstündigem Erhitzen mit HJ auf 200 bis 210° das Tetramethylhexamethylen liefern.

Siedep. 157 bis 160°; specif. Gew. 0,7877 bei $\frac{20^0}{0^0}$. — Wird bei gewöhnlicher Temperatur von rauchender Salpetersäure nur schwach angegriffen; durch Bromirung in Gegenwart von $AlBr_3$ entsteht ein Bromid, welches in langen Nadeln krystallisirt, die bei 205 bis 206° schmelzen.

6. Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{22}$ bis $C_{15}H_{30}$.

Hendekanaphthen, $C_{11}H_{22}$, findet sich in der bei 180 bis 185° siedenden Fraction der Apscheronschen Naphtha. — Siedep. 179 bis 181°; specif. Gew. 0,8119 bei 0° [2]).

Dodekanaphthen, $C_{12}H_{24}$, in der Fraction 196 bis 197° der Apscheronschen Naphtha. — Siedep. 196,9 bis 197°; specif. Gew. 0,8055 bei 14° [3]).

Tetradekanaphthen, $C_{14}H_{28}$, Siedep. 240 bis 241°; specif. Gew. 0,8390 bei 0° [4]).

Pentadekanaphthen, $C_{15}H_{30}$, Siedep. 246 bis 248°; specif. Gew. 0,8265 bei 20° [5]).

Cyklische Polymethylene, C_nH_{2n-2} (Naphthylene).

1. Kohlenwasserstoffe, C_6H_{10}.

a) Hexanaphthylen (Tetrahydrobenzol, Cyklohexen), C_6H_{10}. Der Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Hexanaphthen-

[1]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 497. — [2]) Ebend. 15, 335 (1883). — [3]) Markownikoff und Ogloblin, ebend. 15, 338 (1883). — [4]) Ebend. 15, 339 (1883). — [5]) Ebend. 15, 339 (1883).

monochlorid beim Erwärmen mit alkoholischem Kali; man erwärmt durch etwa fünf Stunden auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler zum schwachen Sieden, destillirt so weit ab, bis sich eine Probe des Destillats bei Zusatz von Wasser nicht mehr trübt und zersetzt dasselbe mit Wasser. Der sich hierbei ausscheidende Kohlenwasserstoff wird mit wenig Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt; sollte der Kohlenwasserstoff geringe Mengen Chlor enthalten, so kocht man ihn vor dem Fractioniren einige Stunden mit Aetznatron.

Eine zweite Art der Darstellung besteht darin, dass man das Chlorid (1 Thl.) mit Chinolin (5 Thln.) in einem Gefässe mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, und nach etwa zwei Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündiger Kochdauer, während welcher der gebildete Kohlenwasserstoff von Zeit zu Zeit abdestillirt wird, ist der grösste Theil des Chlorids zersetzt. Den Kolbeninhalt, der aus unzersetztem Chlorid besteht, lässt man sodann in siedendes Chinolin tropfen und wiederholt diese Operation so oft, bis beim Fractioniren nur ganz geringe Mengen unzersetzten Chlorids hinterbleiben. Das rohe Naphthylen wird mit schwacher Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und mit Natrium gekocht.

Der Kohlenwasserstoff stellt in reinem Zustande eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch vor. — Siedep. 83 bis 84° bei 752 mm; specif. Gew. 0,80893 bei 0°. Löst man einen Tropfen Hexanaphthylen in Weingeist und fügt unter Kühlung das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine gelbe Färbung. Mit rauchender Schwefelsäure reagirt der Kohlenwasserstoff sehr energisch unter Explosionserscheinungen und es scheiden sich nadelförmige Krystalle aus. — Mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre während etwa sechs Stunden bei 100°, und sodann im offenen Gefässe bis zur Entfernung der überschüssigen Säure erwärmt, geht der Kohlenwasserstoff in Adipinsäure und eine in Wasser und Aether leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkte 137° bis 139° über.

o-Chlorhexanaphthylen, $C_6H_{10}Cl_2$ (1:2). — Das Dichlorid entsteht neben Polychloriden, wenn man den Kohlenwasserstoff auf Chlorwasser bringt und unter Kühlung Chlor einleitet; das Chlor wird unter fortwährendem Schütteln so lange eingeleitet, bis sich das Reactionsproduct als schwere, ölige Flüssigkeit abgeschieden hat und der Geruch nach Naphthylen verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird fractionirt. — Siedep. 187 bis 189°.

Bromhexanaphthylen, $C_6H_{10}Br_2$, entsteht beim Schütteln des Naphthylens mit einer Lösung von Brom in Bromnatronlösung unter Kühlung. — Flüssigkeit von jodoformähnlichem Geruch, die sich beim Destilliren unter HBr-Abscheidung zersetzt.

o-Hexanaphthenglycol, $C_6H_{10}(OH)_2$ (1:2). — Das Glycol ist isomer mit dem von Baeyer dargestellten Chinit (p-Naphthenglycol) und entsteht aus dem Naphthylen, wenn man 12 Thle. desselben mit 200 Thln. Wasser versetzt, 8 Thle. Chamäleon in 2proc. Lösung zufügt, durchschüttelt und sodann weitere 7 Thle. Chamäleon in 4proc. Lösung einträgt. — Das Reactionsproduct wird im Dampfstrome abgetrieben, um unzersetztes Naphthylen zu entfernen, und nach Filtration und Concentration der wässerigen Lösung das Glycol mit Aether unter Zusatz von etwas Alkohol ausgezogen. — Nach Verflüchtigung des Aethers erhält man dasselbe in Form eines krystallinischen Körpers, der sehr schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol ist; in Wasser löst sich das Glycol etwas schwerer als in Alkohol. Aus Essigäther erhält man bei Zusatz von Aether unter Kühlung Krystalle vom Schmelzp. 99 bis 100°; bei 225° destillirt das Glycol unzersetzt.

b) Methylcyklopenten, 1,2-$CH_3C = CH.CH_2.CH_2.CH_2$. Der Kohlenwasserstoff entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des tertiären Methylpentamethylenols aus dem entsprechenden Amin bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kali. — Stark riechende Flüssigkeit vom Siedep. 72° bei 754 mm und dem specif. Gew. 0,7879 bei 0°, 0,7758 bei 20° [1]).

c) Methylcyklopenten, 2,3-$CH_3.CH.CH=CH.CH_2.CH_2$, entsteht aus dem β-Methylpentamethylenol bei Behandlung mit Chlorzink. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 69 bis 71° und riecht nach Senföl [2]).

2. Kohlenwasserstoffe, C_7H_{12}.

a) Heptanaphthylen, C_7H_{12}. Entsteht aus dem Chlorid des Heptanaphthens, $C_7H_{13}.Cl$, vom Siedep. 157 bis 159° beim Erhitzen mit essigsaurem Kali und Eisessig im geschlossenen Rohre auf 200 bis 210°. — Farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 102 bis 104°; specif. Gew. 0,8085 bei 0°, 0,7910 bei 20° [3]).

b) Suberylen, C_7H_{12}. Trägt man in die siedende, alkoholische Lösung von Suberon allmählich Natrium ein, so entsteht der Suberylalkohol vom Siedep. 184 bis 185° bei 755 mm; dieser kann in das Jodid $C_7H_{13}J$ übergeführt werden, welches beim

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 235. — [2]) Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 777 (1893). — [3]) Spindler, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891, S. 40.

Erwärmen mit alkoholischem Kali in Suberylen vom Siedep. 115° und dem specif. Gew. 0,8407 bei 0° übergeht[1]).

c) Tetrahydrotoluol, $C_6H_9 . CH_3$. Findet sich in der Harzessenz vor. Flüssigkeit vom Siedep. 103 bis 105°; specif. Gew. 0,797 bei 18°. — Der Kohlenwasserstoff absorbirt lebhaft Sauerstoff, wobei in Gegenwart von Wasser Krystalle der Zusammensetzung $C_7H_{16}O_2$ abgeschieden werden. Beim Schütteln mit Schwefelsäure tritt Condensation ein und es entstehen neben Hexahydrotoluol und etwas Toluol zwei isomere Diheptine, $(C_7H_{12})_2$.

α-Diheptin befindet sich in der Schwefelsäure gelöst; Siedep. 230 bis 235°; oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

β-Diheptin ist unlöslich in Schwefelsäure, hat dieselbe Siedetemperatur, wird aber von Luft nicht oxydirt[2]).

3. Kohlenwasserstoffe, C_8H_{14}.

a) Octonaphthylen, C_8H_{14}. Der Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Octonaphthenchlorid vom Siedep. 169 bis 172° durch Ueberführung desselben in das Jodid, Erwärmen des letzteren mit feuchtem Silberoxyd auf 50°, wobei der Alkohol resultirt und Oxydation desselben zum Keton, wobei sich das Octonaphthylen abscheidet.

Flüssigkeit vom Siedep. 118 bis 121°, die nach Terpentin riecht[3]). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht nach Shukowski[4]), wenn man auf ein Gemisch desselben Chlorids (70 Thle.) und Benzol (80 Thle.) mit Zinkstaub (15 Thle.) in der Wärme reagirt. Das Gemisch wird durch etwa 50 Stunden auf dem Wasserbade bei aufgesetztem Rückflusskühler erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, das Reactionsproduct filtrirt, fractionirt und die Fractionen über Natrium gekocht. Bei der Reaction entsteht neben Octonaphthylen auch Dioctonaphthylen, $(C_8H_{14})_2$, eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 262 bis 264° siedet und das specif. Gew. 0,9001 bei 0° und 0,8855 bei 20° besitzt.

Nimmt man an Stelle des Benzols Toluol, so verläuft die Reaction in anderem Sinne, indem dabei Paraoctyltoluol, $C_6H_{10} . (CH_3) . (C_8H_{15})$, vom Siedep. 269 bis 271° entsteht.

b) Isooctonaphthylen entsteht beim Destilliren des Chlorids des Isooctonaphthens (besonders bei Berührung der Dämpfe mit

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 364, 547, 691. — [2]) Renard, Ann. chim. phys., 6. Sér. 1, 231; Maquenne, Compt. rend. 114, 677, 918, 1066 (1892); Bull. soc. chim. 9, 129 (1893). — [3]) Jakowkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 294. — [4]) Ebend. 1895, S. 303.

einem Kautschukpfropfen). — Nach Entfernung jeder Spur Chlors durch Behandlung mit alkoholischem Kali erhält man den Kohlenwasserstoff rein; Siedep. 128 bis 129°[1]).

c) Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, vom Siedep. 108,5° bei 758 mm, entsteht beim Erhitzen der Isolauronsäure auf 300°. — Beim Erhitzen mit HJ auf 200° geht er in 1,1-Dimethylhexamethylen, C_8H_{16}, über[2]).

d) Tetrahydro-m-Xylol, $C_6H_8.(CH_3)_2$ (1:3). Der Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Oxycamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_4$, wenn man es mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150° im geschlossenen Rohre erhitzt, oder sein Calciumsalz destillirt[3]). — Aus Camphersäure spaltet sich der Kohlenwasserstoff ab beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195 bis 200°, oder beim Destilliren der freien Säure beziehungsweise des Ammonsalzes mit $ZnCl_2$[4]); ferner beim Erhitzen der Camphersäure (8 Thle.) mit Jodwasserstoffsäure (12 Thle.) vom specif. Gew. 1,7 auf 200°[5]).

Siedep. 119°; specif. Gew. 0,814 bei 0°, 0,794 bei 14°. — Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Isotoluyl-, Isophtal- und Terephtalsäure oxydirt; bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure entsteht Trinitro-m-Xylol.

e) Tetrahydroxylol, $C_6H_8.(CH_3)_2$, findet sich in der Harzessenz. Farbloser Kohlenwasserstoff, der lebhaft Sauerstoff absorbirt; bei der Oxydation mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,15 entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure; freies Brom wirkt heftig ein, unter Bildung eines Tribromderivates. — Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen zwei Dioctine, $C_{16}H_{28}$, vom Siedep. 250 bis 260° neben wenig Xylol und Hexahydroxylol. — Beim Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffes in Brom entsteht Tribromtetrahydroxyl, $C_8H_{11}Br_3$; Krystalle aus Aether vom Schmelzpunkt 246°[6]).

4. Kohlenwasserstoffe, C_9H_{16}.

a) Nononaphthylen, C_9H_{16}, entsteht nach der allgemeinen Darstellungsweise aus dem Chlorid des Nononaphthens.

Siedep. 135 bis 137°; specif. Gew. 0,8068 bei 0°. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Ketone und Säuren; beim Erhitzen mit HJ im Rohre auf 150 bis 250° geht der Kohlenwasserstoff in Nononaphthen über.

[1]) M. Putochin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 295. — [2]) Zelinsky und Lepeschkin, ebend. 1899, S. 407; Blank, Bull. soc. chim. 15, 1191 (1889). — [3]) Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 336 (1872). — [4]) Ballo, Ann. Chem. 197, 322 (1879). — [5]) Wreden, ebend. 187, 171 (1877). — [6]) Renard, Ann. chim. phys., 6. Sér. 1, 236.

Brom wird sehr leicht aufgenommen, doch niemals mehr als 2 Atome. Wenn man z. B. zu dem Kohlenwasserstoff eine Lösung von Brom in Bromkalium zusetzt, so erhält man ein Bromid, $C_9H_{16}Br_2$, vom Siedep. 131 bis 133°, welches sehr beständig ist und sich mit Wasserdampf destilliren lässt, jedoch, sogar bei 120° bromirt, kein höheres Bromid liefert, sondern HBr abspaltet[1]).

Ein isomeres Nononaphthylen vom Siedep. 131 bis 133° entsteht neben dem vom Siedep. 135 bis 137° beim Behandeln des Nononaphthenchlorids mit alkoholischem Kali.

b) Tetrahydrocumol, vom Siedep. 155°, wurde von Renard[2]) in der Harzessenz gefunden.

5. Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{18}$.

a) α-Dekanaphthylen, $C_{10}H_{18}$, entsteht aus dem Chlorid des Dekanaphthens vom Siedep. 150 bis 152°, welches zwei isomere Jodide liefert. Dasjenige vom Siedep. 137 bis 140° geht in das Dekanaphthylen vom Siedep. 152 bis 154° und dem specif. Gew. 0,8285 über[3]).

α-Dekanaphthenchlorid vom Siedep. 206 bis 209° liefert beim Erwärmen mit essigsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäure neben dem Ester zwei isomere Naphthylene vom Siedep. 159 bis 162° und dem specif. Gew 0,8116 bei 0°, beziehungsweise 162 bis 165° und dem specif. Gew. 0,8175 bei 0°. — Beim Bromiren gehen beide in das Monobromid, $C_{10}H_{17}Br$, vom Siedep. 110° bei 50 mm und das Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, vom Siedep. 155 bis 158° bei 50 mm über.

b) β-Dekanaphthylen, entsteht beim Erhitzen des β-Dekanaphthylenmonochlorids mit essigsaurem Natrium im Rohre auf 250°, oder beim Kochen mit Chinolin. Man erhält in beiden Fällen zwei isomere Naphthylene[4]):

a) Siedep. 167,5 bis 169°; specif. Gew. 0,8299 bei 0°.
b) Siedep. 169 bis 171°; specif. Gew. 0,8350 bei 0°.

c) Cynenhydrür, entsteht beim Kochen von Cynendihydrojodid, $C_{10}H_{18}J_2$, mit Zinkstaub und Wasser. — Siedep. 166 bis 167°[5]).

d) Hydrocamphen. Der Kohlenwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl[6]).

[1]) Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, S. 296. — [2]) Ann. chim. phys., 6. Sér. 1, 239. — [3]) Starodubsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 64. — [4]) Rudewitsch, ebend. 30, 586 (1898). — [5]) Hell, Ritter, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2612 (1884). — [6]) Montgolfier, Ann. chim. phys., 5. Sér. 19, 145.



α) $C_{10}H_{18}$. Krystalle vom Schmelzp. 120°; Siedep. 159 bis 160°, entsteht neben Camphen, $C_{10}H_{16}$, und anderen Producten, wenn man Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl, $C_{10}H_{16}.HCl$, einwirken lässt.

β) $C_{10}H_{18}$. Flüssigkeit vom Siedep. 163°; specif. Gew. 0,852 bei 19°, entsteht in derselben Weise aus flüssigem, salzsaurem Terpentinöl.

Bromide[1]). Beim allmählichen Eintragen von Brom in ein äquivalentes Gemisch von Campher und PCl_3 entstehen zwei isomere Tetrabromhydrocamphene, $C_{10}H_{14}Br_4$.

α-Derivat. Fettglänzende, rhomboidale Tafeln vom Schmelzp. 164°; specif. Gew. 2,2042 bei 15°; moleculares Drehungsvermögen 405,44; wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform.

β-Derivat. Tafeln aus Chloroform, Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 138°; specif. Gew. 1,9371 bei 16°; moleculares Drehungsvermögen 56,1.

Dibromhydrocamphen, $C_{10}H_{16}Br_2$, entsteht aus beiden Tetrabromhydrocamphenen beim Behandeln mit Sn und HCl. — Hexagonale Tafeln aus Alkohol; Schmelzp. 55,5°.

e) Terpendihydrür. Der Kohlenwasserstoff entsteht neben Terpentetrahydrür, $C_{10}H_{20}$, beim Erhitzen von Terpentinöl (3 Thln.) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (10 Thle.) 24 Stunden hindurch auf 150° und ebenso lange auf 260 bis 275° [2]). — Stark lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 165°.

f) Hydropinen, entsteht beim Behandeln der flüssigen Antheile von der Darstellung des salzsauren Terpentinöls mit Natrium. — Flüssigkeit vom Siedep. 148 bis 149°, die nach Orangen riecht [3]).

g) Menthen, $C_{10}H_{18} = CH_3 . CH\langle\begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH . C_3H_7$,

entsteht bei 24stündigem Erhitzen von Terpinhydrat (1 Thl.) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (20 Thle.) auf 100°; das gereinigte Reactionsproduct wird bei 100° mit alkoholischem Kaliumacetat behandelt[4]). Aus Menthol entsteht das Menthen beim Behandeln mit Schwefelsäure oder P_2O_5 [5]); oder man kocht es einige Stunden lang mit $ZnCl_2$ [6]).

[1]) De la Royère, Bull. soc. chim. 38, 579; Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1885, S. 765. — [2]) Orloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 45 (1883); Berthelot, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1869, S. 332. — [3]) Bouveault, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 491 (1893). — [4]) Bouchardat, Lafont, Bull. soc. chim. 51, 8. — [5]) Walter, Ann. Chem. 32, 289. — [6]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 143 (1892).

Siedep. 167 bis 170° (Bouchardat, Lafont), 167,4° (corr.)[1]; specif. Gew. 0,837 bei 0° (Bouchardat, Lafont); 0,8226 bei 0°, 0,8073 bei 20° (Atkinson, Yoshida); 0,8064 bei 20° (Brühl). — Molecularrefraction 45,62 (Brühl), 74,0 (Atkinson, Yoshida). — Der Kohlenwasserstoff löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Ligroin, Benzol und Terpentinöl.

Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht beim Behandeln des Menthens mit PCl_5; Flüssigkeit vom Siedep. 204 bis 208° [2]).

Hydrochlorid, $C_{10}H_{18}.HCl$, bildet sich beim Erhitzen von Menthen mit rauchender Salzsäure und stellt ein gelbes Oel vor, welches beim Destilliren und beim Kochen mit Wasser zersetzt wird[3]).

Bromide. Beim Bromiren entstehen hauptsächlich Di- und Tetraproducte.

Menthendibromid, $C_{10}H_{18}Br_2$. Flüssigkeit, die bei 167 bis 172° (50 mm) siedet; specif. Gew. 1,4453 bei 0°. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht der terpenartige Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 172 bis 174° und dem specif. Gew. 0,8540 bei 0°[4]).

Tetrabromid, $C_{10}H_{18}Br_4$. Oel, welches durch Destillation und nachherige Behandlung mit Natrium in Cymol übergeht.

Dimenthen, $(C_{10}H_{18})_2$, entsteht aus Menthol beim Behandeln mit concentrirter H_2SO_4. — Siedep. 320°; specif. Gew. 0,894[5]).

Cyklische Polymethylene, C_nH_{2n-4} (Terpene).

1. Kohlenwasserstoffe, C_6H_8.

a) Hexaterpen, C_6H_8 (Dihydrobenzol). — Der Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von Dibromhexamethylen, $C_6H_{10}Br_2$, mit Chinolin[6]). Aus den Hexanaphthendichloriden erhält man die entsprechenden Terpene, wenn man sie mit der dreifachen Menge Chinolin etwa eine Stunde schwach erwärmt, sodann den gebildeten Kohlenwasserstoff bis zu 95° abdestillirt und den Rückstand noch weitere zwei Stunden etwas stärker erhitzt, wobei das gebildete Terpen von Zeit zu Zeit nach Maassgabe seiner Abscheidung abdestillirt wird. Nach dem Trocknen der vereinigten Destillate

[1]) Atkinson, Yoshida, Journ. chim. soc. 41, 53. — [2]) Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 687. — [3]) Atkinson, Yoshida, Journ. chim. soc. 41, 54; Arth, Ann. chim. phys., 6. Sér. 7, 476. — [4]) Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 695 (1892). — [5]) Montgolfier, Bull. soc. chim. 31, 530. — [6]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1840 (1892).

über Chlorcalcium bringt man sie in den Kolben zurück und destillirt vorsichtig vom Chinolin ab, trocknet wieder und fractionirt über Natrium. — Auf diese Art erhält man das Terpen in einer Ausbeute von 80 Proc. der Theorie[1]).

Terpen, C_6H_8, vom Siedep. 82 bis 85° bei 767 mm und dem specif. Gew. 0,8706 bei 0°, 0,853 bei 20°, entsteht aus dem Dichlorid vom Siedep. 190 bis 192°. — Flüssigkeit von starkem, an Allylen erinnerndem Geruch, die stark hygroskopisch ist. An der Luft oxydirt sich das Terpen und verharzt; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es in weingeistiger Lösung eine intensiv himbeerrothe Färbung.

Setzt man zu der Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform eine eben solche Lösung von Brom unter Kühlung, so scheiden sich Krystalle aus, die, nach Verdampfung des Chloroforms, mit einem öligen Bromid gemischt zurückbleiben, welches durch Waschen mit Alkohol entfernt werden kann. — Das feste Bromid ist ziemlich leicht löslich in Chloroform und krystallisirt in kleinen, tafelförmigen Krystallen, die bei 184° schmelzen.

Terpen, C_6H_8, vom Siedep. 83 bis 86° bei 757 mm und dem specif. Gew. 0,8650 bei 0°, 0,8463 bei 20°, entsteht aus dem Dichlorid vom Siedep. 196 bis 198°. — Flüssigkeit, die mit Weingeist und Schwefelsäure eine intensiv dunkelviolette Färbung giebt. Beim Bromiren entsteht vorwiegend ein flüssiges Bromid und nur sehr wenig festes.

2. Kohlenwasserstoffe, C_7H_{10}.

Dihydrotoluol, $C_6H_7 . CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Toluol mit PH_4J auf 350°. — Flüssigkeit vom Siedep. 105 bis 108°[2]).

3. Kohlenwasserstoffe, C_8H_{12}.

a) Dihydro-o-Xylol, $C_6H_6 . (CH_3)_2$, entsteht beim Glühen von Cantharsäure, $C_8H_{11}O . CO . COOH$, mit Kalk[3]), oder beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$ mit concentrirter Kalilauge[4]). — Flüssigkeit vom Siedep. 134 bis 135°, die nach Terpentin und Campher riecht, an der Luft oxydirt und verharzt und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure o-Toluylsäure und Phtalsäure liefert.

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, S. 175. — [2]) Baeyer, Ann. Chem. **155**, 271. — [3]) Piccard, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2122 (1878); **12**, 578 (1879). — [4]) Derselbe, ebend. **19**, 1406 (1886).

b) Dihydro-m-Xylol, erhält man neben Polydihydroxylol, $(C_8H_{12})_x$, beim Erwärmen des Ketons, $CH_3.CO.CH_2.CH:CH.C_3H_7$, mit $ZnCl_2$. — Flüssigkeit vom Siedep. 132 bis 134°; specif. Gew. 0,8275 bei 20°; Brechungsexponent $n_D = 1,4675$. Beim Nitriren erhält man Nitro-, Di- und Trinitro-m-Xylol[1].

c) Dihydro-p-Xylol, $CH_3.C\begin{matrix} \diagup CH_2.CH \diagdown \\ \diagdown CH.CH_2 \diagup \end{matrix}C.CH_3$, wird gebildet beim Erwärmen von Dimethylchinitdibromid, $C_8H_{14}Br_2$, mit Chinolin. — Siedep. 133 bis 134° bei 720 mm. — Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch, welche mit HBr krystallinische Additionsproducte liefert[2].

4. Kohlenwasserstoffe, C_9H_{14}.

Dihydro-m-Aethyltoluol, $C_6H_6.(CH_3).(C_2H_5)$, findet sich im thierischen Oele. — Flüssigkeit vom Siedep. 153,5° bei 748 mm, die süsslich-ätherisch riecht[3].

Konowaloff erhielt denselben Kohlenwasserstoff aus dem Dichlorid des Nononaphthens vom Siedep. 225 bis 235°.

5. Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$.

a) α-Dekaterpen, $C_{10}H_{16}$, entsteht aus dem Dichlorid des α-Dekanaphthens vom Siedep. 160 bis 165° bei 60 mm, wenn man dasselbe mit Chinolin erhitzt. Das Reactionsproduct wird fractionirt und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. — Siedep. 162 bis 170°[4].

b) β-Dekaterpen, entsteht aus dem Dichlorid oder Bromid des β-Dekanaphthens beim Kochen mit Chinolin. Das Reactionsproduct wird bis zum Siedepunkt des Chinolins abdestillirt, das Destillat mit verdünnter Salzsäure gewaschen, im Dampfstrome abgetrieben und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Fractioniren über Natrium stellt der Kohlenwasserstoff eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit vor, die sich an der Luft leicht oxydirt und gelb wird. — Siedep. 173 bis 177°; specif. Gew. 0,8618 bei 0°.

Berkenheim[5] erhielt aus dem Dibromid des Menthons, $(CH_3)_2.CH.CH\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO.CH_2 \diagup \end{matrix}CH.CH_3$, oder auch beim Behandeln

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. 258, 326 (1890). — [2]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2122 (1892). — [3]) Weidel, Ciamician, ebend. 13, 72 (1880). — [4]) Zubkoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 382 (1893). — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 692 (1892).

von Menthon mit P_2O_5, Terpene und Diterpene, die mit den Kohlenwasserstoffen aus Erdöl isomer sind.

Terpen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 170 bis 173°.

Diterpen, $(C_{10}H_{16})_2$, Siedep. 320 bis 325°.

c) Dekaterpen, $C_{10}H_{16}$, entsteht aus Camphylamin, $C_{10}H_{15}.NH_2$, wenn man auf dessen salzsaures Salz bei Wasserbadtemperatur eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali einwirken lässt; der gebildete Aether wird durch Kochen mit Lauge zerlegt und fractionirt.

Siedep. 153 bis 155° bei 755 mm; specif. Gew. 0,8222 bei $\frac{20^0}{0^0}$ [1]):

```
(CH3)2=C—CH—CH2            (CH3)2=C—CH—CH
       |   |    |                  |   |   ||
       |  CH2   |                  |  CH2  ||
       |   |    |                  |   |   ||
 CH3—C=CH   CH2.NH2           CH3—C=CH   CH2
     Camphylamin                Terpen, C10H16
```

Das Dekanaphthen, aus dessen Dibromiden beim Kochen mit Chinolin Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ gebildet werden, kann als Stammsubstanz einer grossen Gruppe von Verbindungen betrachtet werden, welche theils identisch, theils isomer mit den Terpenen, jener besonders im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Kohlenwasserstoffe, sind. — Letztere können als Abkömmlinge des Hexahydrocymols betrachtet werden und entsprechen gleichfalls der Formel C_nH_{2n-4}.

Baeyer [2]) schlägt vor, die Stammsubstanz der Terpene, das Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, Terpan, das Tetrahydrocymol, $C_{10}H_{18}$, Terpen, und das Menthol, $C_{10}H_{16}$, Terpadien zu nennen. — Von dem gleichen Gesichtspunkte ausgehend, wäre es zweckmässig, die isomeren Kohlenwasserstoffe des Erdöls, beziehungsweise ihre Abkömmlinge mit: Naphthane, Naphthene und Naphthadiene zu benennen.

Literatur über Terpene: F. Heusler, Die Terpene. — Friedr. Vieweg u. Sohn. Braunschweig 1896.

---

[1]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 498. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 436 (1894).

Hydroxylverbindungen der cyklischen Polymethylene.

Die cyklischen Polymethylene bilden Verbindungen, in denen ein oder mehrere H-Atome durch die Gruppe (OH) ersetzt sind und die man der Stellung dieser Kohlenwasserstoffe zwischen jenen der Fett- und aromatischen Reihe gemäss, sowohl als Alkohole als auch als Phenole auffassen könnte. Im Allgemeinen schliessen sich die OH-Verbindungen der Naphthene mehr den Alkoholen der Fettreihe an, und sind somit als Alkohole der Naphthene zu bezeichnen (Naphthenole); andererseits giebt es OH-Derivate von cyklischen Polymethylenen mit ausgesprochenem Phenol-Charakter.

Die Naphthenole entstehen analog den Alkoholen der Fettreihe aus den entsprechenden Jodiden beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, doch ist die Reaction niemals eine glatte, sondern es werden stets beträchtliche Mengen der entsprechenden Naphthylene abgespalten. — Die Umwandlung mit Silberoxyd findet in Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder noch besser beim gelinden Erwärmen (nicht über 50°) statt.

Der Verlauf des Processes kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:

1. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-2} + AgJ + H_2O.$
2. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-1}OH + AgJ.$
3. $2\,C_nH_{2n-1}J + AgO = C_nH_{2n-1}O\,.\,C_nH_{2n-1} + AgJ.$

Vortheilhafter ist es, von den Ketonen auszugehen, indem dieselben in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Natrium in Gegenwart von Natronlauge behandelt werden.

Eine dritte Art der Darstellungsweise von Naphthenolen, bei der die beste Ausbeute erzielt wird, besteht darin, dass man zu einer beinahe concentrirten Lösung der salzsauren Amine salpetrigsaures Natron hinzufügt und das Gemisch bei aufgesetztem Rückflusskühler drei bis vier Tage lang im Sieden erhält, wobei von Zeit zu Zeit der gebildete Alkohol abdestillirt wird. — Das rohe Destillatgemisch neutralisirt man mit Salzsäure, bringt in das Destillirgefäss zurück, ohne dessen Inhalt zu entleeren und destillirt abermals ab; hierauf wird das Destillat mit Natronlauge versetzt und der abgeschiedene Alkohol fractionirt.

Die Naphthenole stellen flüssige oder krystallinische Körper von meist angenehmem, charakteristischem Geruche vor. Beim Erwärmen mit Natrium entstehen krystallinische Alkoholate, beim Erhitzen mit überschüssigem HJ in Gegenwart von Phosphor im Rohre auf etwa 100° werden Jodide, $C_nH_{2n-1}J$, gebildet; lässt man Naphthenole unter Kühlung tropfenweise auf Phosphorpentachlorid wirken, so erhält man Chloride, $C_nH_{2n-1}Cl$.

Bei den Naphthenolen befindet sich die OH-Gruppe entweder in secundärer oder tertiärer Stellung, weshalb bei der Oxydation niemals Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen, sondern stets Spaltungen eintreten.

Alkohole, $C_nH_{2n-1}OH$.

Alkohole, $C_6H_{11}.OH$.

1. Hexanaphthenol (Cyklohexanol, Oxyhexamethylen). Der Alkohol entsteht aus dem betreffenden Keton bei Behandlung mit Natrium (und Natronlauge) in alkoholisch-ätherischer Lösung. — Behufs Darstellung geht man jedoch am vortheilhaftesten vom entsprechenden Amin (Siedep. 132 bis 135°) aus. — Zu 20 Thln. des Amins in Form einer fast concentrirten Lösung des salzsauren Salzes werden 27 Thle. salpetrigsaures Natron zugefügt und das Gemisch drei Tage lang mit aufgesetztem Rückflusskühler im Sieden erhalten, wobei man von Zeit zu Zeit den gebildeten Alkohol abdestillirt. Nachdem man das Destillat mit Salzsäure neutralisirt hat, bringt man in den Kolben zurück und destillirt nochmals. Der Alkohol wird hierauf aus dem Destillat mittelst Natronlauge abgeschieden und fractionirt.

Nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 25°, die einen campherähnlichen Geruch besitzen, der gleichzeitig an Trimethylcarbinol und Suberol erinnert. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 28 Thln. Wasser; die gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das Naphthenol siedet bei 161,5° (733 mm) und giebt beim Erwärmen mit Natrium ein krystallinisches Alkoholat.

2. Secundäres m-Methylpentamethylenol, $CH_3.CH.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2$ (Ringschluss zwischen CH und CH_2), entsteht bei Behandlung des entsprechenden Ketons in ätherischer Lösung mit Natrium. Man bringt die Lösung auf Wasser, in welches die dreifache theoretische Menge Natrium eingetragen wurde und zieht während der Reaction häufig die gebildete Natronlauge ab, indem man sie durch Wasser ersetzt. Nach Beendigung der Reaction wird die ätherische Lösung mit Wasser und saurem schwefligsaurem Natron gewaschen und über Aetznatron getrocknet.

Dickliche Flüssigkeit vom Siedep. 150 bis 151°, die sich nur wenig in Wasser löst[1]).

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 227; Looft fand für das α-Methylpentamethylenol den Siedep. 148 bis 149° und ein specif. Gew. 0,9273 bei 14,5° [Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1509 (1894)]; Semmler bestimmte den Siedep. des β-Alkohols mit 48 bis 50° bei 12 mm Druck und das specif. Gew. 0,917 bei 20°.



Erhitzt man das secundäre m-Methylpentamethylenol mit überschüssigem HJ unter Zusatz von Phosphor acht Stunden hindurch im Rohre auf 100°, so erhält man das secundäre m-Jodid, $C_6H_{11}J$, welches, mit Wasserdampf abgetrieben und fractionirt, eine farblose, bald braun werdende Flüssigkeit vorstellt, die bei 177 bis 179° unter theilweiser Zersetzung destillirt (Markownikoff).

3. Tertiäres Methylpentamethylenol, $CH_3.COH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$. Um den Alkohol zu erhalten, erwärmt man eine concentrirte Lösung des entsprechenden Amins vom Siedep. 114 bis 115° mit der anderthalbfachen theoretischen Menge salpetrigsaurem Kali; das Reactionsproduct wird sodann eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, abdestillirt und diese Procedur mehrmals wiederholt. Das Destillat säuert man mit Schwefelsäure an, sättigt mit Glaubersalz und kocht das sich abscheidende ölige Product mit etwas Aetzkali; nach dem Waschen mit Wasser werden die leichter siedenden Antheile abdestillirt und über Aetznatron getrocknet, oder noch besser löst man sie in Aether und trocknet über Glaubersalz.

Krystallinische Masse von einem Geruche, der an Trimethylcarbinol erinnert; schmilzt beim Erwärmen und erstarrt bei 32° zu langen Nadeln; Siedep. 135 bis 136° bei 749 mm [1]).

Alkohole, $C_8H_{15}.OH$.

1. Methylpentamethylenmethylcarbinol,
$CH(CH_3).CH.CH(OH).CH_3$
$CH_2.CH_2.CH_2$
, entsteht beim Eintragen von 6 Atomen Natrium in eine mit Wasser versetzte ätherische Lösung von Methyldihydropentenmethylketon, $CH_3.C\langle{}^{C.CO.CH_3}_{C_3H_6}$. — Flüssigkeit vom Siedep. 180°, die nach Menthol riecht; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol [2]).

2. Octonaphthenol, wird gebildet, wenn man das Chlorid des Octonaphthens, $C_8H_{15}Cl$, vom Siedep. 168°, mit Natriumacetat behandelt und mit Kalilauge verseift.

Flüssigkeit vom Siedep. 182,5 bis 184,5° und dem specif. Gew. 0,8920 bei 0° [3]).

---

[1]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 232. — [2]) Marshall, Perkin, Journ. chim. soc. 57, 245 (1890). — [3]) Shukowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 205 (1892).

Alkohole, $C_9H_{17}.OH$.

1. Methylhexamethylen-Methylcarbinol,

$$CH_2\langle{}^{CH_2.CH(CH_3)}_{CH_2 - CH_2}\rangle CH.CH(OH).CH_3.$$

Behufs Darstellung trägt man 40 Atome Natrium in eine mit wenig Wasser versetzte Lösung von 1 Thl. Methyltetrahydrobenzol-Methylketon, $CH_3.CO.C_7H_{11}$, ein und fractionirt das Reactionsproduct im Vacuum.

Flüssigkeit vom Siedep. 195 bis 200°, 130 bis 133° bei 40 mm. — Riecht nach Menthol und ist schwer löslich in Wasser[1]).

2. Methyl-Dimethylpentamethylencarbinol, $CH_3.CH(OH).CH - (CH_3)CH$ | | $CH_2.CH(CH_3).CH_2$, entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Methyl-Dimethyldihydropentenketon, $CH_3.CO.C\langle{}^{C(CH_3).CH_2}_{CH_2 - CH(CH_3)}$ (mit |), mit Natrium und Natronlauge.

Flüssigkeit vom Siedep. 184 bis 187° bei 100 mm[2]).

3. Nononaphtylalkohol, entsteht aus dem Essigsäureester des Nononaphthens, $CH_3.COO.C_9H_{17}$, wenn man 37 Thle. desselben unter Zusatz von 17 Thln. Methylalkohol mit 20 Thln. 50proc. Kalilauge durch 17 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches, mit Wasserdampf destillirt, mit Kalihydrat und Potasche getrocknet und über trockenes Baryumoxyd destillirt, den reinen Alkohol liefert.

Flüssigkeit vom Siedep. 189 bis 192°; specif. Gew. 0,8972 bei 20° und 0,9111 bei 0°; besitzt angenehmen Geruch.

Lässt man 5 Thle. des Alkohols unter Kühlung auf 8 Thle. Phosphorpentachlorid tropfen und giesst das Reactionsproduct in Eiswasser, so scheidet sich das ölige Monochlorid, $C_9H_{17}.Cl$, ab, welches, mit verdünnter Kalilauge gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet, bei 185 bis 188° siedet[3]).

Der Aether, $(C_9H_{17})_2O$, entsteht beim Behandeln des Nononaphthenjodids mit Silberoxyd.

Dicke Flüssigkeit vom Siedep. 300,5° (corr.) und dem specif. Gew. 0,8662 bei 20° (Konowaloff).

---

[1]) Kipping, Perkin, Journ. chem. soc. 57, 21 (1890). — [2]) Perkin, Stenhouse, ebend. 61, 79 (1892). — [3]) Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 22, 128 (1890).

Alkohole, $C_{10}H_{19}.OH$.

1. Dekanaphthylalkohol, $C_{10}H_{20}O$, entsteht durch Darstellung des Jodids durch Behandlung von Terpinhydrat mit HJ, und weiterer Behandlung des Jodids mit Silberacetat; man erhält ein bei 220 bis 225° siedendes Acetat, $C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$, welches, mit 1 Mol. Kali verseift, den Alkohol liefert.

Flüssigkeit vom Siedep. 210 bis 214°; specif. Gew. 0,9151 bei 0°, 0,9063 bei 15° [1]).

2. Dekanaphthenole, $C_{10}H_{19}.OH$. Die Naphthenole werden aus den entsprechenden Aminen erhalten.

a) Secundäres Naphthenol. Entsteht aus dem secundären Amidodekanaphthen nebst dem entsprechenden Naphthylen.

Dicke Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Siedep. 207 bis 211°.

b) Tertiäres Naphthenol, entsteht, wenn man das tertiäre Amidodekanaphthen in Lösung von schwacher Salzsäure unter Zusatz von gleichen Gewichtstheilen salpetrigsaurem Kali kocht. Das braunrothe Oel, welches sich hierbei abscheidet, wird mit Wasserdampf abgetrieben, auf dem Wasserbade mit KOH erwärmt und hierauf mit salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ behandelt. Zum Schlusse wäscht man mit starker Salzsäure, trocknet über geschmolzenem Natron und fractionirt mit aufgesetztem Dephlegmator über Na.

Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Siedep. 204 bis 206° bei 749 mm und dem specif. Gew. 0,9111 bei 0°, 0,8979 bis 20°.

c) β-Dekanaphthenol, entsteht beim Verseifen des entsprechenden Essigsäureäthers mit KOH.

Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und dem Siedep. 221 bis 223°; specif. Gew. 0,9064 bei 4°, 0,8932 bei 20°.

Alkohole, $C_nH_{2n-3}OH$.

Alkohole, $C_9H_{15}.OH$.

Methyltetrahydrobenzol-Methylcarbinol,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)\\CH_2 — CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH.(OH).CH_3,$$ entsteht beim Behandeln

[1]) Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 697 (1892).

einer Lösung von o-Methyltetrahydrobenzol-Methylketon, $CH_3.CO.C_7H_{11}$, in wasserhaltigem Aether und Natrium.

Flüssigkeit vom Siedep. 141 bis 143° bei 50 mm [1]).

Zweiatomige Alkohole.

Alkohole, $C_nH_{2n-2}(OH)_2$.

Alkohole, $C_6H_{10}(OH)_2$.

1. Hexinglycol, 1, 4-Dihydroxyhexamethylen,

$$\begin{array}{l} CH_2-CH(OH)-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH(OH)-CH_2 \end{array}$$

, entsteht aus Epichlorhydrin und Natrium in ätherischer Lösung und Behandeln des Productes mit Wasser nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5ClO + 4\,Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2\,NaCl,$$
$$C_6H_{10}O_2Na_2 + H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2\,NaOH.$$

Flüssigkeit, die nicht flüchtig ist mit Wasserdämpfen und bei 218 bis 225° siedet [2]).

2. Chinit, $OH.CH\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{array}\rangle CH.OH$, wird beim Reduciren des p-Diketohexamethylens, $CO\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{array}\rangle CO$, mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 gebildet.

Krusten, die leicht löslich sind in Wasser und Alkohol und einen süssen, später bitter wirkenden Geschmack besitzen. — Schmelzp. 143 bis 145°; destillirt unzersetzt und wird von Chromsäuregemisch zu Chinon oxydirt [3]).

Alkohole, $C_9H_{16}(OH)_2$.

Dihydroxydimethylheptamethylen,

$$CH_2\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2.C(CH_3).OH\\ \qquad\qquad\quad\ |\\CH_2.CH_2.C(CH_3).OH\end{array}$$

. Behufs Darstellung des Alkohols versetzt man eine Lösung von 1 Vol. Diacetylpentan, $CH_2(CH_2.CH_2.CO.CH_3)_2$, in 5 bis 6 Vol. Aether mit 150 ccm³ concen-

---

1) Kipping, Perkin, Journ. chem. soc. 57, 24. — 2) Hübner, Müller, Ann. Chem. 159, 186; Claus, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 556 (1877). — 3) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1038 (1892).

trirter Natronlauge und trägt unter Kühlung 25 bis 30 Atome Natrium ein. — Die ätherische Lösung wird abgezogen, der Rückstand einige Male mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge mit ersterer vereinigt. Nachdem man über kohlensaurem Kali getrocknet hat, verdunstet man und destillirt den Rückstand im Vacuum.

Flüssigkeit, die mit Wasserdampf flüchtig ist; Siedep. 201 bei 180 mm; 180 bis 185° bei 100 mm. — Schwer löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Chloroform. — Beim Erhitzen mit HJ auf 100° entsteht der Alkohol, $C_9H_{17}JO$, und mit HJ und Phosphor bei 240° der Kohlenwasserstoff, C_9H_{18} (Nononaphthen[1]).

Alkohole, $C_nH_{2n-10}(OH)_2$.

Dioxyhexahydrobiphenyl (m-Chinit), $C_{12}H_{14}(OH)_2 =$

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} CH(OH).CH_2 \\ CH(OH).CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5,$$

entsteht durch Reduction von 5-Phenylcyklohexandion (1, 3) mit Natrium in alkoholischer Lösung. — Schmelzp. 157°[2]).

Phenole.

Phenole, $C_nH_{2n-3}OH$.

Tetrahydrophenol (Cyklohexenol),

$$CH\left\langle\!\!\!\begin{matrix} /\!\!/ CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH.OH.$$

Behandelt man Chinit mit verdünnter HJ, so entsteht 4-Jodcyklohexanol (1), welches bei der Destillation mit Chinolin das Cyklohexenol liefert. Flüssigkeit vom Siedep. 166° (corr.); ziemlich löslich in Wasser[3]).

Phenole, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Tetrahydroresorcin, $C_6H_{10}O_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2 \text{———} CO \\ CH_2.CH(OH) \end{matrix}\right\rangle CH_2,$

entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Lösung von Dihydroresorcin in Chloroform.

---

[1]) Kipping, Perkin, Journ. chem. soc. 59, 218. — [2]) Knövenagel, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2341 (1894). — [3]) Baeyer, Ann. Chem. 278, 97.

Krystallpulver, welches unlöslich ist in Aether, Benzol und Chloroform. — Durch Wasser wird es in Dihydroresorcin und HCl zerlegt[1]).

Phenole, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Dihydroresorcin, $C_6H_8O_2 = CH_2\langle {CH_2 —— CO \atop CH_2 . C(OH)} \rangle CH$. Das Phenol ist isomer mit dem 1, 3-Cyklohexandion (einem Diketon). — Es entsteht bei allmählichem Eintragen von 5000 Thln. 2proc. Natriumamalgam in eine siedende Lösung von 100 Thln. Resorcin in 1000 Thln. Wasser unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 (Merling). — Von Zeit zu Zeit wird das Wasser ersetzt, zum Schlusse abgekühlt und CO_2 bis zur Ausscheidung von $NaHCO_3$ eingeleitet; unangegriffenes Resorcin wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt, die wässerige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Glänzende Prismen aus Benzol, die bei 104 bis 106° unter geringer Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol; sehr schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Dioxim, $CH_2\langle {CH_2.C(:N.OH) \atop CH_2.C(:N.OH)} \rangle CH_2 + 2H_2O$. Glänzende Prismen oder Nadeln aus Wasser; krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Wasser. — Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 154 bis 157°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Dibromdihydroresorcin, $CH_2\langle {CH_2 —— CO \atop CH_2 . C(OH)} \rangle CBr_2$, entsteht, wenn man 1 Mol. Brom in eine kalte Lösung von Dihydroresorcin in Chloroform tröpfelt; das entstandene Dibromid wird mit Wasser gekocht (Merling).

Mikroskopische Nadeln aus Alkohol, grosse, glänzende Blätter aus Chlorbenzol, Schmelzp. 166°; schmilzt unter Abscheidung von HBr; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenole, $C_nH_{2n-3}(OH)_3$.

1-, 3-, 5-Cyklohexantriol (Phloroglucit), $OH.CH\langle {CH_2.CH(OH) \atop CH_2.CH(OH)} \rangle CH_2 + 2H_2O$. Behufs Darstellung des

---

[1]) Merling, Ann. Chem. 278, 41.

Phenols trägt man innerhalb zwei bis drei Stunden allmählich 400 Thle. $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam in eine abgekühlte und mit Schwefelsäure annähernd neutral gehaltene Lösung von 10 Thln. Phloroglucin in 150 Thln. Wasser ein.

Rhomboëder aus Wasser, die bei 85° wasserfrei werden, bei 184 bis 185° schmelzen und in geringen Mengen fast unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Schmeckt süss [1]).

Phenole, $C_nH_{2n-6}O_3$.

Tetramethylphloroglucin, $C_{10}H_{14}O_3$

$$= (CH_3)_2.C\begin{cases}CO.CH \\ CO.C(CH_3)_2\end{cases}C.OH,$$ entsteht beim Behandeln von Phloroglucin mit Natrium und CH_3J neben Penta- und Hexamethylphloroglucin. — Beim Behandeln mit HCl bei 200° liefert es Diisopropylketon, Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure [2]).

Pentamethylphloroglucin, $C_{11}H_{16}O_3$

$$= (CH_3)_2C\begin{cases}CO.C(CH_3) \\ CO.C(CH_3)_2\end{cases}C.OH,$$ wird gebildet bei der Einwirkung von CH_3J und alkoholischem Kali auf Phoroglucin.

Kleine Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 114° und dem Siedep. 254 bis 256°. Leicht löslich in Benzol, Alkalien und Alkalicarbonaten.

Brompentamethylphloroglucin, $C_{11}H_{15}Br.O_3$, entsteht beim Eintröpfeln von 1 Mol. Brom in eine Lösung von Pentamethylphloroglucin in absolutem Methylalkohol.

Nädelchen vom Schmelp. 75 bis 76° [3]).

Hexamethylphloroglucin, $C_{12}H_{18}O_3$

$$= (CH_3)_2C\begin{cases}CO.C(CH_3)_2 \\ CO.C(CH_3)_2\end{cases}CO,$$ entsteht ebenso wie die beiden vorhergehenden.

Lange, spiessige Krystalle vom Schmelzp. 80° und dem Siedep. 247,7° (corr.). — Unlöslich in Alkalien (Spitzer, Margulies).

Tetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{22}O_3$

$$= (C_2H_5)_2C\begin{cases}CO.C(C_2H_5)_2 \\ CO——CH_2\end{cases}CO\ (?).$$ Behandelt man Phloroglucin

---

[1]) W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 358 (1894). — [2]) Spitzer, Monatsh. f. Chem. 1890, S. 104, 287. — [3]) Spitzer, Margulies, ebend. 9, 1046 (1888); 11, 109 (1890).

mit C_2H_5J und Kali und erhitzt das dabei entstehende, in Kalilauge unlösliche Oel mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°), so erhält man Tetra-, Penta- und Hexaäthylphloroglucin. — Man schüttelt das erkaltete Reactionsgemisch mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Kalilauge, wobei Hexaäthylphloroglucin im Aether bleibt; die alkalische Lösung wird nach dem Versetzen mit Salzsäure und etwas schwefligsaurem Natrium ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunstung des Lösungsmittels der Rückstand wiederholt aus 60- bis 70 proc. Alkohol umkrystallisirt. Beim Krystallisiren scheidet sich zunächst Tetraäthylphloroglucin, später Pentaäthylphloroglucin ab.

Monokline Prismen aus Methylalkohol, vom Schmelzp. 209 bis 212°; sehr schwer löslich in verdünntem Alkohol und Essigsäure, leichter in absolutem Methyl- und Aethylalkohol, leicht in Alkalien [1]).

Aethyläther, $C_{14}H_{21}O_2(O.C_2H_5)$, entsteht beim Kochen von Tetraäthylphloroglucin in alkoholischer Lösung mit C_2H_5J und Kali. — Dickliche Flüssigkeit, die unlöslich ist in Alkalien.

Acetat, $C_{14}H_{21}O_2(O.C_2H_3O)$, dicke, rhombische Tafeln vom Schmelp. 60 bis 62°; sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bromproducte, $C_{14}H_{21}BrO_3$, entstehen in zwei isomeren Formen beim Behandeln einer Lösung von 1 Mol. Tetraäthylphloroglucin in absolutem Alkohol mit 1 Mol. Brom. Sie lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus warmem Ligroin trennen.

α-Derivat, $CO\langle {C(C_2H_5)_2.CO \atop CHBr—CO} \rangle C(C_2H_5)_2$, Octaëder aus Alkohol vom Schmelzp. 85 bis 88°. — Schwer löslich in Alkohol und Aether; geht beim Erhitzen mit Alkalien in das β-Derivat über.

β-Derivat, $OH.C\langle {C(C_2H_5)_2.CO \atop CBr—CO} \rangle C(C_2H_5)_2$, Schmelzp. 115 bis 118°; geht beim Erhitzen mit Alkohol, Benzol, Ligroin und Essigsäure in das α-Derivat über.

β-Bromacetyltetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{20}BrO_3.C_2H_3O$, wird gebildet beim mehrstündigen Kochen von α- oder β-Bromtetraäthylphloroglucin oder von Dibromäthylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid. — Krystalle aus Ligroin vom Schmelzp. 66 bis 68°.

Dibromtetraäthylphloroglucin, $CO\langle {C(C_2H_5)_2.CO \atop C(C_2H_5)_2.CO} \rangle CBr_2$,

[1]) Herzig, Zeisel, Monatsh. f. Chem. 9, 884 (1888).

entsteht beim Behandeln einer abgekühlten Lösung von α- oder β-Bromtetraäthylphloroglucin in wässerigem Alkohol mit Brom.

Platte, lange Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 80 bis 82°[1]).

Jodtetraäthylphloroglucinäthyläther, $C_{14}H_{20}JO_3 . C_2H_5$, entsteht bei dreistündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Bromtetraäthylphloroglucinkalium mit überschüssigem C_2H_5J.

Trikline Prismen vom Schmelzp. 51 bis 52°[2]).

Pentaäthylphloroglucin,

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_2 . C\text{——}CO\text{——}C(C_2H_5)_2 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad | \\ OH . C : C(C_2H_5) . CO \end{array},$$

entsteht bei wiederholtem Behandeln von Phloroglucin mit C_2H_5J und alkoholischem Kali.

Blättchen vom Schmelzp. 91 bis 94°, löslich in Kalilauge. In alkoholischer Lösung geht es bei Behandlung mit C_2H_5J und Kali in Hexaäthylplorogiucin über[3]).

Aethyläther, $C_{16}H_{25}O_2 . OC_2H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von C_2H_5J und Kalilauge auf alkoholische Pentaäthylphloroglucinlösung.

Oel, welches unlöslich ist in Alkalien.

Hexaäthylphloroglucin (Hexaäthyltriketohexamethylen),

$$C_{18}H_{30}O_3 = (C_2H_5)_2 . C\begin{array}{l} \diagup CO . C(C_2H_5)_2 \diagdown \\ \diagdown CO . C(C_2H_5)_2 \diagup \end{array}CO,$$

entsteht gleichzeitig mit Tetraäthylphloroglucin.

Grosse Tafeln aus 50proc. Essigsäure, vom Schmelzp. 65 bis 68° und dem Siedep. 200 bis 205° bei 27 mm. — Unlöslich in Kalilauge[4]).

Phenole, $C_nH_{2n-6}O_4$.

Tetramethyliretol (1, 3-Tetramethyl-5-Methoxyl-4-Cykloexenol, 2, 6-Dion.), $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O =$

$$(CH_3)_2C\begin{array}{l} \diagup CO . C(CH_3)_2 \diagdown \\ \diagdown CO . C(O . CH_3) \diagup \end{array}C . OH + H_2O,$$

entsteht beim Schütteln einer Lösung von 5 Thln. Iretol, $CH_3O . C_6H_2(OH)_3$, in Methylalkohol mit 20 Thln. CH_3J und 3 Thln. Natrium gelöst in Methylalkohol, in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefässe. Nachdem der Holzgeist und das Jodmethyl verjagt wurde, fügt man concentrirte

[1]) Herzig, Zeisel, Monatsh. f. Chem. 14, 378 (1893). — [2]) Ebend. 10, 748 (1889). — [3]) Ebend. 9, 221 (1888); Ulrich, ebend. 13, 247 (1892). — [4]) Herzig, Zeisel, ebend. 9, 896 (1888).

Natronlauge zu und reinigt die gefällte Natriumverbindung mehrmals durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether.

Glänzende Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 97°, die in wasserfreiem Zustande bei 104° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol [1]).

Dihydrotetramethyliretol (1, 1, 3, 3-Tetramethyl-5-Methoxyl-4-Cyklohexanol-2, 6-Dion.), $C_{11}H_{18}O_4 + H_2O =$

$$(CH_3)_2 . C \begin{cases} CO . C(CH_3)_2 \\ CH(OH) . CH(OCH_3) \end{cases} CO + H_2O,$$

entsteht bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Tetramethyliretolnatrium, und Zersetzung des aus Essigäther umkrystallisirten Natriumsalzes durch Schwefelsäure.

Rhomben aus Wasser, vom Schmelzp. 107° und in wasserfreiem Zustande 139°. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform (Laire, Tiemann).

Pentamethyliretol (1, 1, 3, 3, 5-Pentamethyl-5-Methoxylcyklohexan, 2, 4, 6-Trion.), $C_{12}H_{18}O_4 =$

$$CH_3O . C(CH_3) \begin{cases} CO . C(CH_3)_2 \\ CO . C(CH_3)_2 \end{cases} CO,$$

wird gebildet bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethyliretolnatrium mit CH_3J und Methylalkohol auf 100°.

Nadeln vom Schmelzp. 62° und dem Siedep. 240° [2]).

Tetraäthyliretol (1, 1, 3, 3-Tetraäthyl-5-Methoxyl-4-Cyklohexanol, 2, 6-Dion.), $C_{15}H_{24}O_4 =$

$$(C_2H_5)_2 C \begin{cases} CO . C(C_2H_5)_2 \\ CO . C(OCH_3) \end{cases} C . OH,$$

Prismen aus einem Gemisch von Chloroform, Essigäther und Ligroïn, vom Schmelzp. 168 bis 169°.

Ketone cyklischer Polymethylene.

Die Ketone der cyklischen Polymethylene lehnen sich in ihrem chemischen Verhalten an die Ketone der Fettreihe an. Diese hochinteressante Körperclasse ist erst in den letzten Jahren ein-

[1]) Laire, Tiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2030 (1893). — [2]) Dieselben, ebend. 26, 2036 (1893).

gehend erforscht worden und haben sich auf dem besagten Gebiete besonders v. Baeyer, Wallach, Knövenagel, Perkin jun. und andere Forscher grosse Verdienste erworben.

Von besonderem Interesse ist es, dass die natürlichen Naphthene des kaukasischen Erdöls, also ein massenhaft vorkommendes und billiges Rohmaterial, sich ohne besondere Schwierigkeiten in cyklische Ketone überführen lassen, was für die chemische Industrie von enormer Bedeutung sein kann.

Die wichtigsten Arbeiten, die in erster Linie dazu beitrugen, die chemische Structur der cyklischen Ketone aufzuklären, stammen von Wallach, der ihre Charakteristik auf analytischem Wege durchführte, wogegen v. Baeyer durch die Synthese Licht in diese dunkle Frage brachte, indem es ihm gelang, von p-Diketonen ausgehend, zu Terpenen zu gelangen.

Von grosser Wichtigkeit ist eine Synthese für hydroaromatische Verbindungen, die Knövenagel[1]) durchführte. Dieser Forscher fand, dass, wenn man Aldehyde mit Acetessigester zu 1, 5-Diketonen condensirt und diese durch Abspaltung von Wasser in hydroaromatische Carbonsäureester überführt, letztere beim Verseifen leicht $2\,CO_2$ abgeben und dabei in Cyklohexanone übergehen. — Die Reactionen verlaufen nach folgendem Schema:

$$
\begin{array}{l}
2\,CH_3.COCH_2.COO.C_2H_5 + CH_3.COH \\
= H_2O + C_2H_5.OOC.CH.C(O).CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH.CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\quad C_2H_5.OOC.CH.CO.CH(H_2)
\end{array}
$$

die eingeklammerten H- und O-Atome treten unter Bildung von Wasser aus und es entsteht:

$$
\begin{array}{l}
C_2H_5.OOC.CH\;.\;C\;.\;CH_3 \\
\qquad\qquad\quad | \qquad \diagdown\!\!\diagdown \\
\qquad\quad CH_3.CH \\
\qquad\qquad\quad | \\
C_2H_5.OOC.CH.CO.CH
\end{array}
$$

woraus andererseits durch Austritt der beiden Carboxäthylgruppen ein Cyklohexenon entsteht, welches die Constitution besitzt:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\;\; CH_2\text{———}C.CH_3 \\
\qquad\quad | \qquad\qquad \| \\
CH_3.CH \qquad\quad\;\; \| \\
\qquad\quad | \qquad\qquad \| \\
\qquad\;\; CH_2.CO.CH
\end{array}
$$

Bringt man die Reaction durch eine allgemeine Formel zum Ausdrucke, so ergiebt sich aus dem Aldehyd mit Acetessigestern Abspaltung von Wasser und Verseifung:

---

[1]) Ann. Chem. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1895); **289**, 131.

CH.R
H_2C CH_2
OC $C.CH_3$
CH
Cyklohexenon

aus diesem entstehen Alkohole:

CH.R
H_2C CH_2
OH.HC $C.CH_3$
CH
Cyklohexenol

und aus diesen durch Abspaltung von Wasser die Cyklohexadien:

CH.R
HC CH_2
HC $C.CH_3$
CH

Durch Hydrirung der Cyklohexenole gelingt es, verschiedene Hydrirungsstufen zu erreichen:

CH.R H_2C CH_2 OH.HC $CH.CH_3$ CH_2	CH.R HC CH_2 HC $CH.CH_3$ CH_2	CH.R H_2C CH_2 H_2C $CH.CH_3$ CH_2
Cyklohexenol	Cyklohexon	Cyklohexan

Besonders wichtig für die Constitutionsbestimmung der Naphthene des Erdöls ist eine von Zelinski[1]) studirte Synthese cyklischer Ketone aus den natürlichen synthetischen Naphthenen. Lässt man auf die Kohlenwasserstoffe Chlor- oder Bromaluminium in Gegenwart von Chloranhydriden organischer Säuren einwirken, so erhält man Ketone, bei denen der Typus des cyklischen Kerns erhalten bleibt (Friedel-Crafts'sche Synthese).

Ketone, $C_nH_{2n-2}O$.

Ketone, $C_6H_{10}O$.

Hexanaphthenketon (Ketohexamethylen), entsteht aus dem Mononitrat des Hexanaphthens, wenn man 10 Thle. desselben mit

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 402.

100 Thln. Eisessig und 40 Thln. Zinkstaub erwärmt. Man fügt den Zinkstaub allmählich hinzu und erwärmt das Gemisch bei aufgesetztem Rückflusskühler durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, wobei häufig durchgeschüttelt wird; zum Schlusse setzt man so viel Wasser zu, dass alle ausgeschiedenen Zinksalze gelöst werden und erwärmt noch einige Zeit. Nachdem noch so viel Wasser zugefügt wurde, dass es etwa das halbe Volumen der gesammten Flüssigkeitsmenge beträgt, wird vom Bodensatze getrennt und das Keton mit Wasserdämpfen abgetrieben. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ fractionirt man.

Flüssigkeit von pfefferminzartigem, gleichzeitig an Aceton erinnerndem Geruch und dem Siedep. 154,5 bis 154,6° bei 751,4 mm; specif. Gew. 0,9629 bei 0° und 0,9473 bei 20°. — Ziemlich leicht löslich in Wasser, aus dessen Lösung es zum grössten Theil durch Glaubersalz wieder ausgeschieden wird. — Beim Behandeln des Ketons mit schwach rauchender Salpetersäure und Eindampfen des Reactionsproductes entsteht Adipinsäure (Markownikoff[1]).

m-Methylketopentamethylen (m-Methylketocyklopentan. — Methyl-3-Ketopentamethylen. — 1-Methyl-3-Cyklopentanon),

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2 \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad CO \\ \quad CH_2.CH_2 \diagup \end{array}$$

entsteht bei der Destillation von 1 Thl. 3-Methyladipinsäure mit 2 Thln. Natronkalk, oder bei der Destillation von β-methyladipinsaurem Kalk[2]).

Flüssigkeit von angenehmem Ketongeruch. Siedep. 141 bis 143°, 42,5 bis 44° bei 13 mm (Semmler); 143,5° bei 742 mm (Markownikoff). — Specif. Gew. 0,9042 bei 20° (Semmler); 0,9314 bei 0°, 0,9144 bei 20° (Markownikoff). — Das Keton ist rechtsdrehend, besitzt die Molecularrefraction 28,08 und löst sich ziemlich leicht in Wasser.

Ketoxime. Aus dem Keton durch Erwärmen von 42 Thln. mit 55 Thln. 80proc. Alkohol, 38 Thln. salzsaurem Hydroxylamin und 66 Thln. krystallisirter Soda durch fünf Stunden auf dem Wasserbade.

Krystallmasse, aus zwei stereoisomeren Oximen bestehend; rechtes Oxim, Schmelzp. 87 bis 89,5°; linkes Oxim, Schmelzp. 67 bis 69° (Markownikoff), rechtes Oxim, Schmelzp. 81,5° (Semmler).

---

[1]) Baeyer erhielt aus Pimelinsäure ein Keton vom Siedep. 155 bis 156° (corr.). — [2]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 223; Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3518 (1892).

Ketone, $C_7H_{12}O$.

Suberon. Mögliche Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle CO \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \diagdown \diagup CH.C_2H_5 \\ \qquad CO \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \diagup CH.CH_3 \\ CO \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \langle \rangle CH.C_3H_7 \\ CO \end{array}$$

Das Keton entsteht bei der Destillation von Korksäure mit Kalk neben wenig Hexan[1]).

Oel von pfefferminzartigem Geruch und dem Siedep. 179 bis 181° (im Dampf). — Dampfdichte 3,73. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu α-Pimelinsäure; alkalische Silber- oder Kupferlösung wird nicht reducirt; nimmt sehr leicht Brom auf. Trägt man in eine siedende alkoholische Lösung von Suberon allmählich Natrium ein, so entsteht der Suberylalkohol, der beim Erwärmen mit HJ in den Kohlenwasserstoff, C_7H_{14} (Heptanaphthen), übergeht[2]). — Oxim: aus Suberon und Hydroxylamin; pfefferminzartig riechende Flüssigkeit (Nägeli).

Keton, $C_7H_{12}O$, entsteht bei der trockenen Destillation von camphersaurem Calcium mit Kalk. — Siedep. 100 bis 115°[3]).

Methylhexamethylenketon, $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CO-CH.CH_3 \end{array}$, entsteht bei der trockenen Destillation der α-Methylpimelinsäure mit Natronkalk[4]).

Erhitzt man Pulegon mit Wasser unter Druck auf 250°, so zerfällt es in Aceton und β-Methylhexamethylenketon. — Die Ausbeute wird noch erhöht (bis zu 65 Proc. der theoretischen), wenn man statt Wasser starke Schwefelsäure anwendet:

---

[1]) Bousingault, Ann. Chem. 19, 308; Tilley, ebend. 39, 166. — [2]) Markownikoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, S. 77; 1893, S. 364, 547, 691; Spindler, Negoworoff, ebend. 1892, S. 364; Compt. rend. 115, 462 (1892). — [3]) Kachler, Ann. Chem. 159, 294. — [4]) Zelinski, Generosoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, S. 316; Ber. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 780; 1896, S. 729.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CO \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CO \\ CH_2 \end{array} + CH_3.CO.CH_3.$$

Vom Keton gelangt man durch den Alkohol und das Jodid zu dem Methylhexamethylen, C_7H_{14} [1]).

Ketone, $C_8H_{14}O$.

Dimethylketohexamethylen, $\begin{array}{l} CH_3-CH \diagdown \\ \quad (CH_2)_3 \quad \rangle CO \\ CH_3-CH \diagup \end{array}$, entsteht bei der trockenen Destillation von Dimethylpimelinsäure mit Kalk. — Siedep. 173 bis 174°. — Aus dem Keton entsteht durch den Alkohol und das Jodid der Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, der identisch ist mit Octonaphthen aus Erdöl [2]).

1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyklopentan (Methyl-Methylpentamethylenketon), $CH_2\langle\begin{array}{l} CH_2.CH.CH_3 \\ \qquad | \\ CH_2.CH.CO.CH_3 \end{array}$, entsteht neben anderen Körpern beim Kochen von Methylacetylpentamethylencarbonsäureester mit alkoholischem Kali.

Oel von pfefferminzartigem Geruch. Siedep. 170 bis 171°; specif. Gew. 0,9222 bei 4°, 0,9136 bei 15°; magnetische Molecularrotation bei 18° = 8,019 [3]).

Ketone, $C_9H_{16}O$.

Methyl-Methylhexamethylenketon (1-Methyl-2-Aethanoylcyklohexan), $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH.CO.CH_3 \end{array}$, entsteht neben an-

---

[1]) O. Wallach, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1595 (1896); Zelinsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, S. 277; siehe auch Wallach, Ann. Chem. 1896, S. 338; W. Borsche, Ueber Cyklopentanone, Dissert., Göttingen 1898. — [2]) Zelinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 780 (1895). — [3]) Colman, Perkin, Journ. chem. soc. 53, 200.

deren Körpern beim Kochen von Methylacethexamethylencarbonsäureester mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali.

Flüssigkeit vom Siedep. 197 bis 200° [1]).

Keton, $C_9H_{16}O$, entsteht neben der Base $C_9H_{19}N$ vom Siedep. 170 bis 174° und coniinartigem Geruch, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrononononaphthylen mit Zinkstaub und Essigsäure.

Flüssigkeit vom Siedep. 180 bis 182°; specif. Gew. 0,8903 bei 0°. — Das Oxim, $C_9H_{17}NO$, siedet unter Zersetzung bei 220 bis 225°; specif. Gew. 0,9487 bei 0° [2]).

Ketone, $C_{10}H_{18}O$.

Durch Destillation des Kalksalzes der Diäthylpimelinsäure im CO_2-Strome erhält man ein Keton vom Siedep. 205 bis 207° und dem specif. Gew. 0,9221 bei 3° [3]):

$$\begin{matrix} C_2H_5.CH.COOH \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ C_2H_5.CH.COOH \\ \text{Diäthylpimelinsäure} \end{matrix} = CO_2 + H_2O + \begin{matrix} C_2H_5.CH \diagdown \\ | \\ (CH_2)_3 \;\rangle CO. \\ | \\ C_2H_5.CH \diagup \\ \text{Keton} \end{matrix}$$

Ketone, $C_nH_{2n-4}O$.

Ketone, C_5H_6O.

Keton, $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad \rangle CO \\ CH{=\!=}CH \diagup \end{matrix}$. Von diesem Keton sind folgende Haloidsubstitutionsproducte bekannt:

1. β,γ-Hexachlorketo-r-Penten, $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad \rangle CO \\ CCl : CCl \diagup \end{matrix}$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Hexachlorpentenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \diagdown \\ \| \qquad\qquad \rangle C(OH).COOH \\ CCl.CCl_2 \diagup \end{matrix}$, in Essigsäure mit einer 10proc. Lösung von Chromsäure. Das Reactionsproduct wird mit Wasser

---

[1]) Freer, Perkin, Journ. of chem. soc. 53, 214. — [2]) Konowaloff, Ber. deutsch. chem. Ges. 1892 (2), S. 107; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 392. — [3]) Zelinsky, Rudewitsch, Kaiserl. Gesellschaft von Freunden d. Naturwissensch. Moskau 1895; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 324.

versetzt und das abgeschiedene Oel nach dem Abtreiben mit Wasserdämpfen im Vacuum fractionirt.

Rhombische Tafeln vom Schmelzp. 31,5° und dem Siedep. 155 bis 158° bei 80 mm; zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Specif. Gew. 1,7605 bei 19°. Das Product ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, riecht stechend und ist unlöslich in Soda[1]).

Beim Stehen einer Lösung in Benzol, die mit Ammoniakgas gesättigt wurde, scheidet sich die Verbindung

$$\begin{matrix} CCl.CO.NH \\ \| \qquad\quad | \\ CCl.CCl_2.CHCl \end{matrix}$$

aus, welche in langen Nadeln aus Wasser krystallisirt. — Schmelzp. 127°; aus Benzol erhält man rhombische Blätter vom Schmelzp. 118°. — Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin[2]).

2. $\gamma\gamma$-Hexachlorketo-r-Penten, $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$, entsteht durch Oxydation von $\gamma\gamma$-Hexachlorpentenoxycarbonsäure mit unterchlorigsaurem Natrium oder Chromsäure; ferner beim Erhitzen von Hexachlordiketo-r-Hexen im Rohre auf 300°[3]).

Ferner erhält man den Körper bei mehrmaligem Destilliren von Trichloracetyltetracrotonsäure.

Grosse monokline Krystalle vom Schmelzp 92° und dem Siedep. 235,5° bei 740,5 mm. — Sehr leicht flüchtig, ist es leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol.

3. $\gamma\gamma$-Pentachlorbromketo-r-Penten, $\begin{matrix} CBr.CCl_2 \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$, entsteht bei der Oxydation beider Hexachlorpentenoxycarbonsäuren mit Brom oder unterbromigsaurem Natrium.

Monokline Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 102° und dem specif. Gew. 2,159 bei 15°[4]).

Ketone, C_6H_8O.

Keton, C_6H_8O. Auch von diesem Keton sind bloss die Halogensubstitutionsproducte bekannt[5]):

1. Heptachlorcyklohexenon (Heptachlorketotetrahydrobenzol).

---

[1]) Zincke, Küster, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2727 (1888). — [2]) Ebend. 23, 2224 (1890). — [3]) Zincke, Küster, ebend. 23, 2203 (1890); 24, 926 (1891). — [4]) Dieselben, ebend. 23, 2204 (1890). — [5]) Zincke, Schaum, ebend. 27, 548 (1894).

a) α-Derivat, $CCl_2\langle{CCl=CCl \atop CHCl.CCl_2}\rangle CO$, entsteht beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. m-Chloranilin in 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. concentrirter HCl bei gewöhnlicher Temperatur ohne zu kühlen mit Chlorgas. — Nachdem man einige Tage bei Luftabschluss stehen liess, wird die Hälfte des Eisessigs im Vacuum abdestillirt und der Rückstand an der Luft verdunsten gelassen; dabei krystallisirt zuerst das α-Derivat, später das β-Derivat.

Grosse, monokline, glänzende Säulen, vom Schmelzp. 98°, aus einem Gemisch von Aether und Ligroin. Geruch nach Campher, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und CS_2, schwerer in Ligroin.

b) β-Derivat, $CCl\langle{CHCl.CCl_2 \atop CCl.CCl_2}\rangle CO$, glänzende Krystalle aus Aether und Ligroin vom Schmelzp. 80°.

2. Octochlorcyklohexadiënon, C_6Cl_8O.

α-Derivat, $CCl\langle{CCl.CCl_2 \atop CCl_2.CCl_2}\rangle CO$, entsteht beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Pentachlorphenol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor, oder beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ oder $FeCl_3$, oder beim Erhitzen von Hexachlorcyklohexadiënon über 210° für sich, oder mit Brom auf 165°.

Lange, glänzende Säulen vom Schmelzp. 102 bis 103°, die unzersetzt destilliren [1]).

β-Derivat. Entsteht neben dem α- und γ-Derivat beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ (Barral).

Flache Prismen vom Schmelzp. 89,5 bis 90°.

γ-Derivat. Monokline Prismen vom Schmelzp. 88 bis 89°.

Ketone, $C_7H_{10}O$.

1. Dimethylketopenten, $CO\langle{CH=C.CH_2 \atop CH(CH_3).CH_2}$ (with C.CH_2 bonded to CH_2), entsteht bei längerem Kochen von Methyluvinsäure durch Austritt von CO_2.

Oel vom Siedep. 118 bis 119°, unlöslich in Wasser [2]).

---

[1]) Benedikt, Schmidt, Monatsh. Chem. 4, 607 (1883); Zincke, Schaum, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 550 (1894); Barral, Bull. soc. chim. (3) 13, 491. — [2]) Fittig, Dietzel, Ann. Chem. 250, 210 (1889).

2. 1-Methyl-1-Cyklohexenon (3). — (Δ^2-1-Methyl-3-Ketohexenylen.) $CH_2\langle{C(CH_3)=CH \atop CH_2——CH_2}\rangle CO$. Das Keton entsteht beim Kochen der beiden Δ^2-1-1-Methyl-3-Ketohexenylencarbonsäureäthylester mit 10 Thln. 5- bis 10 proc. Schwefelsäure[1]), oder wenn man 1 Thl. Methylendiacetessigester mit 10 Thln. 10 proc. Schwefelsäure zwei Tage lang kocht und das Product mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali sättigt und mit Aether ausschüttelt[2]), oder beim Kochen von Dihydrolutidindicarbonsäureester mit concentrirtem, alkoholischem Kali[3]).

Oel vom Siedep. 200 bis 201° (im Dampf): specif. Gew. 0,9714 bei 20°; leicht löslich in Alkohol.

Dibromid, $CH_2\langle{CO.CHBr \atop CH_2—CH_2}\rangle CBr.CH_3$, sehr unbeständiges Oel, welches leicht in HBr und m-Kresol zerfällt.

Ketone, $C_8H_{12}O$.

1. 2, 4-Dimethyl-1-Cyklohexenon (6), $CH\langle\!\langle{C(CH_3).CH_2 \atop CO——CH_2}\rangle CH.CH_3$, entsteht neben anderen Körpern bei mehrstündigem Erhitzen von 13,5 Thln. Hydrocollidindicarbonsäureester mit 15 Thln. 25 proc. Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130°. Das entstandene Oel wird nach Zusatz von etwas Salzsäure im Dampfstrome destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aethers der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure hoch erhitzt, wobei der Körper $C_8H_{14}O_2$ durch Wasseraustritt in das Keton $C_8H_{12}O$ übergeht.

Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 208 bis 209°, die sich leicht in einer warmen, concentrirten Lösung von Natriumbisulfit löst. Verbindet sich mit Brom und Hydroxylamin.

Oxim, $C_8H_{13}NO = CH\langle\!\langle{C(CH_3).CH_2 \atop C(N.OH).CH_2}\rangle CH.CH_3$, Prismen aus Ligroin, die in Blättchen sublimiren. Schmelzp. 72 bis 74°; Siedep. 140 bis 141° bei 19 mm. Löst sich sehr leicht in

[1]) Hagemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 884 (1893). — [2]) Knövenagel, Klages, Ann. Chem. 281, 97 (1894). — [3]) Schiff, Prosio, Gazz. chim. ital. 25 (1), 76 (1895).

Alkohol, Aether und Chloroform; sehr flüchtig. — $C_8H_{13}NO.HCl$, lange Nadeln vom Schmelp. 169 bis 170°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen [1]).

2. Methyldihydropentenmethylketon (1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyklopenten), $CH_3.CO.C\begin{cases}\!\!/\!\!/ CCH_3 — \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; \end{cases}CH_2$, ($CH_3.CO.C \langle {}^{CCH_3 — }_{CH_2.CH_2} \rangle CH_2$). — Das Keton entsteht beim Kochen von 60 Thln. Diacetyladipinsäureester mit 50 bis 55 Thln. KOH in alkoholischer Lösung [2]), oder beim Kochen von $\alpha\omega$-Diacetylbutan mit alkoholischem Kali [3]).

Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, die bei 191° siedet.

Oxim. Dicke Prismen aus Ligroin; Schmelzp. 85°; leicht löslich in Alkohol.

3. Tanacetophoron (1-Methoäthen-2-Cyklopentanon), $(CH_3)_2.C:C\langle {}^{CH_2.CH_2}_{CO\,.\,CH_2} \rangle$ (mit | zwischen den beiden CH_2), entsteht bei der Destillation von Tanacetogendicarbonsäure mit Natronkalk.

Oel vom Siedep. 89 bis 90° bei 13 mm; specif. Gew. 0,9378 bei 20°; Molecularbrechungsvermögen 37,67 [4]).

Ketone, $C_9H_{14}O$.

1. Campherphoron (Camphren), $(CH_3)_2.C{=}C\langle {}^{CO}_{CH_2.CH_2} \rangle CH.CH_3$, entsteht bei der Destillation von camphersaurem Calcium.

Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die bei 200 bis 205° siedet, das specif. Gew. 0,939 bei 12° besitzt und in Wasser unlöslich ist. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht α-Methylglutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Tribromcampherphoron, $C_9H_{13}Br_3O$, entsteht aus Campherphoron und Brom in Lösung von Schwefelkohlenstoff. — Nadeln vom Schmelzp. 52°, die leicht löslich sind in Alkohol [5]).

2. Methyldimethyldihydropentenketon (1, 4-Dimethyl-2-Aethanoyl-1-Cyklopenten),

$$\begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3).CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C(CH_3){=\!=\!=}C.CO.CH_3 \end{array}$$

, entsteht

---

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2582 (1885); Ann. Chem. 215, 48 (1882); Knövenagel, Klages, Ann. Chem. 281, 113 (1894). — [2]) Perkin, Journ. of chem. soc. 57, 231. — [3]) Marshall, Perkin, ebend. 57, 242. — [4]) Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3350 (1892). — [5]) Gerhardt, Liès, Ann. Chem. 72, 293; Fittig, ebend. 112, 311; Königs, Eppens, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 263 (1892).



aus dem bei 200 bis 220° bei 75 mm siedenden Antheile, der bei der Destillation von Methyldiacetyladipinsäureester unter 100 mm Druck erhalten wird, wenn man ihn mit alkoholischem Kali kocht.

Pfefferminzartig riechendes Oel vom Siedep. 198 bis 200° [1]).

Oxim: Flüssigkeit vom Siedep. 175° bei 100 mm.

3. o-Methyltetrahydrobenzolmethylketon (1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyklohexen), $CH_3.CO.C\langle {C(CH_3).CH_2 \atop CH_2 — CH_2} \rangle CH_2$, entsteht, wenn man 30 Thle. $\alpha\omega$-Diacetylpentan allmählich in das 6 bis 8 fache Volumen abgekühlter Schwefelsäure einträgt; nach ein bis zwei Tagen wird das Gemisch in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel in Aether gelöst und nach Verdunstung des Lösungsmittels der Rückstand fractionirt. — Der hierbei zwischen 190 und 210° übergehende Antheil wird noch einmal mit Schwefelsäure behandelt und derselben Procedur unterworfen.

Flüssigkeit vom Siedep. 205 bis 206° von pfefferminzartigem Geruche. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, unlöslich in Wasser [2]).

Oxim: Dicke Flüssigkeit.

Ketone, $C_{10}H_{16}O$.

Methyläthylmethyldihydropentenketon (2-Methyl-3-Aethyl-1-Aethanoyl-1-Cyklopenten),

$$\begin{array}{l} CH_3.C === C.CO.CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ C_2H_5.CH.CH_2.CH_2 \end{array}$$

wird gebildet beim Kochen von Aethyldiacetyladipinsäureester mit alkoholischem Kali.

Flüssigkeit vom Siedep. 210 bis 215° [3]).

Oxim: Flüssig.

Ketone, $C_nH_{2n-6}O$.

1. Carvon (Carvol, Kümmelöl), $C_{10}H_{14}O$ = $CH_3.C\langle {CH.CH_2 \atop CO.CH_2} \rangle CH.C(CH_3):CH_2$. Flüssigkeit vom Siedep. 224,5 bis 225°; specif. Gew. 0,953 bei 15° [4]).

---

[1]) Perkin, Stenhouse, Journ. of chem. soc. 61, 77. — [2]) Kipping, Perkin, ebend. 57, 16. — [3]) Marshall, Perkin, ebend. 57, 252. — [4]) Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 491 (1887); Colle, ebend. 25, 1114 (1892); Völckel, Ann. Chem. 85, 246; Varrentrapp, Handwörterb. d. Chem. 4, 686; Kekulé, Fleischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1088 (1873).

Oxime: $C_{10}H_{14}:N.OH$.

a) Inactives Carvoxim, entsteht aus Carvon und Hydroxylamin [1]), oder beim Erwärmen von Dipentinnitrosochlorid mit alkoholischem Kali [2]). Monokline Krystalle aus Aether, vom Schmelzp. 92 bis 93°.

b) Linkscarvoxim (Isonitrosoterpen), flache Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 72°, löslich in Alkalien und Säuren; sublimirbar. — $[\alpha]_D = - 39{,}34^0$ [3]).

c) Rechtscarvoxim, Schmelzp. 72°; $[\alpha]_D = + 39{,}71^0$ [4]).

2. Isocarvon. Oel vom Siedep. 222 bis 224°; specif. Gew. 0,989 bei 19°; $n_D = 1{,}5067$.

Oxim: Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 98°; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether [5]).

3. Eucarvol, $CH_3.C\langle{}^{CO.CH_2}_{CH.CH}\rangle C.C_3H_7$, Oel vom Siedep. 210 bis 215°; 104 bis 105° bei 25 mm; specif. Gew. 0,948 bei 20°; optisch inactiv [6]).

Oxim: Schmelzp. 106°.

4. Iron (3, 3, 5-Trimethylcyklohexen [1′] 4′-Butenylon),

```
CH.C(CH3)2.CH.CH:CH.CO.CH3
||          |
CH . CH2----CH.CH3
```

Oel, nach Veilchen riechend, vom Siedep. 144° bei 16 mm; specif. Gew. 0,939 bei 20°; $n_D = 1{,}50113$; ist rechtsdrehend, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol; kaum löslich in Wasser.

Oxim: $C_{11}H_{17}.C(:N.OH).CH_3$. — Blättchen aus Ligroin vom Schmelzp. 121,5° [7]).

5. Jonon (3, 5, 5-Trimethylcyklohexen [1] 4′-Butenylon, Veilchenöl),

```
CH3\    /CH2.CH2  \
     >C<            >CH.
CH3/    \CH.C(CH3)//
         |
         CH:CH.COCH3
```

Wird Citral von der Form:

---

[1]) Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1578 (1884); 18, 1729 (1885). — [2]) Wallach, Ann. Chem. 245, 268 (1888). — [3]) Tilden, Shenstone, Jahresber. d. Chem. 1877, S. 428; Goldschmidt, Zürrer, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2220 (1885); Wallach, Ann. Chem. 246, 227 (1888). — [4]) Wallach, Ann. Chem. 246, 227 (1888). — [5]) Derselbe, ebend. 277, 150 (1894); 279, 387. — [6]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 812 (1894). — [7]) Tiemann, Krüger, ebend. 26, 2679 (1893); 28, 1755 (1895).

$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.COH$ mit Aceton unter Anwendung von alkalischen Mitteln condensirt, so entsteht Pseudojonon (2, 6-Dimethyl-4, 6, 8-Undekatriënon [10]), $(CH_3)_2.C:CH:CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.COCH_3$, welches unter Einwirkung von verdünnten Säuren in das isomere, cyklische Jonon umgelagert wird [1]).

Oel von ausgesprochenem Veilchengeruch; Siedep. 126 bis 128° bei 12 mm; specif. Gew. 0,9351 bei 20°; $n_D = 1{,}507$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol [2]).

Diketone.

Ketone, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Ketone, $C_5H_6O_2$.

Diketopentamethylen, $\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CO\end{array}\!\!>CO$ und $\begin{array}{l}CH_2.CO\\ |\\ CH_2.CO\end{array}\!\!>CH_2$.

Es sind die Halogensubstitutionsproducte bekannt:

a) Chlordiketopentamethylen, $C_5H_5ClO_2$. — 1, 2-Derivat: $\begin{array}{l}CH_2.CHCl\\ |\\ CH_2.CO\end{array}\!\!>CO$, entsteht beim Uebergiessen des Natriumsalzes der Chlordiketopentamethylencarbonsäure mit verdünnter Salzsäure.

Mikroskopische Nadeln aus Aether, die sehr unbeständig sind und bei 96 bis 97° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. — Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, wenig in Wasser [3]).

1, 3-Derivat: $\begin{array}{l}CH_2.CO\\ |\\ CH_2.CO\end{array}\!\!>CHCl$, entsteht bei der Destillation von Chlordiketoamenylcarbonsäure und in geringen Mengen beim Behandeln von Dichlordiketopentamethylen mit Zinkstaub und Wasser.

Krystalle vom Schmelzp. 137°, die leicht löslich sind in heissem

---

[1]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 73089. — [2]) Tiemann, Krüger, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2692 (1893); 28, 1754. — Ueber Jonon siehe ferner ausser der zahlreichen Literatur betreffend den Patentstreit zwischen den Firmen Haarmann u. Reimer und Fritzsche u. Co. (1898 bis 1899) noch: Chem.-Ztg. 1899, S. 89, 694, 1030; Chem. Revue 1899, S. 221; Tiemann, Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl, R. Friedländer u. Sohn, Berlin 1899; Bouveault, Ueber die isomeren Aldehyde des Lemongrasöls, Bull. soc. chim. 1899, III, 21, 419; W. Stiehl, Ueber die Lemongrasölaldehyde, Journ. prakt. Chem. 59, 497 (1899). — [3]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2787 (1887).

Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. — Eisenchlorid erzeugt eine tiefrothe Färbung[1]).

b) Dichlordiketopentamethylen, $\left.\begin{array}{l}CH_2.CO\\ |\\ CH_2.CO\end{array}\right\rangle CCl_2$, entsteht bei der trockenen Destillation der Dichlordiketoamenylcarbonsäure. — Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 119°, die leicht sublimiren (Hantzsch).

c) Dichlorbromdiketopentamethylen, $\left.\begin{array}{l}CHBr.CO\\ |\\ CH_2\text{---}CO\end{array}\right\rangle CCl_2$ $+ H_2O$, wird gebildet, wenn man Dichlordiketopentamethylen mit trockenem Brom behandelt. — Glänzende Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. gegen 67°.

Ketone, $C_6H_8O_2$.

1. m-Diketohexamethylen (1,3-Cyklohexandion; m-Diketo-r-hexan), $\begin{array}{l}CH_2.CO.CH_2\\ |\qquad\qquad|\\ CH_2.CH_2.CO\end{array}$. Lässt man Malonsäureester auf Benzylidendiacetessigester bei Gegenwart von Alkalien einwirken, so werden die beiden Substanzen zu Malonsäureester-Benzylidenacetessigester condensirt, welcher durch Abspaltung von $C_2H_5.OH$ leicht in Derivate des m-Diketohexamethylens übergeht (Knövenagel, Vieth[2]).

Heptachlor-m-Diketo-r-Hexylen, $\begin{array}{l}CCl_2.CO.CCl_2\\ |\qquad\qquad|\\ CHCl.CCl_2.CO\end{array}$, erhält man bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in 10 Thln. trockenem Chloroform, welche mit Chlor gesättigt wurde.

Krystalle vom Schmelzp. 50° und dem Siedep. 170 bis 175° bei 25 mm; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol[3]).

2. p-Diketohexamethylen (Chinontetrahydrür, 1,4-Cyklohexandion), $CO\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle CO$, entsteht beim Destilliren von Succinylbernsteinsäure[4]).

Glänzende, flache Prismen aus kalter, wässeriger Lösung vom

---

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1261 (1889). — [2]) Siehe auch R. Biedermann, Dissertation, Heidelberg 1895. — [3]) Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 912 (1891). — [4]) Herrmann, Ann. Chem. 211, 321 (1882).

Schmelzp. 78°. Ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und sublimirt bei 100°; reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte [1]).

Ein isomeres Keton, $C_6H_8O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Succinylbernsteinsäureäthylester; nach ein- bis zweiwöchentlichem Stehen wird mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; man verdunstet den Alkohol, neutralisirt mit $BaCO_3$, dampft ein und zieht abermals mit Alkohol aus, wobei das Keton in Lösung geht.

Glänzende, rhombische Prismen aus Wasser, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

Ketone, $C_8H_{12}O_2$.

Dimethyldiketohexamethylen (1,4-Dimethyl-2,5-Cyklohexandion), $CH_3.CH\langle{}^{CO.CH_2}_{CH_2.CO}\rangle CH.CH_3$, entsteht beim Kochen von Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäurediäthylester, $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$, mit verdünnter Schwefelsäure. — Krystalle vom Schmelzp. 93° [2]).

Ketone, $C_nH_{2n-6}O_2$.

Ketone, $C_5H_4O_2$.

Diketo-r-Penten (2, 4-Cyklopentendion), $\begin{array}{l} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{array}\rangle CH_2$.

Bekannt ist ein Tetrachlorproduct, das

Tetrachlordiketo-r-Penten, $\begin{array}{l} CCl.CO \\ \| \\ CCl.CO \end{array}\rangle CCl_2$, welches entsteht, wenn man Trichloracetylpentachlorbuttersäure mit der 20-fachen Menge Wasser und etwas Salzsäure versetzt und einen Dampfstrom durchleitet.

Dicke, rhombische Tafeln aus Ligroin, vom Schmelp. 75 bis 76° und dem Siedep. 147 bis 149° bei 25 bis 30 mm; ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin [3]).

---

[1]) Baeyer, Noyes, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2170 (1889). — [2]) Baeyer, ebend. 25, 2122 (1892). — [3]) Zincke, ebend. 24, 916 (1891); 25, 2225.

Ketone, $C_6H_6O_2$.

m-Diketo-r-Hexen, $\begin{array}{l}CH.CO.CH_2\\ \|\qquad\quad\ |\\ CH.CH_2.CO\end{array}$.

Bekannt sind die Producte:

Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen (1, 3, 3, 5, 5-Pentachlor-2, 4-Cyklohexendion), $\begin{array}{l}CCl.CO.CCl_2\\ \|\qquad\quad\ |\\ CH.CCl_2.CO\end{array}$, entsteht beim Behandeln von Resorcin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder man leitet Chlorgas in ein Gemenge von 1 Thl. Resorcin und 6 bis 7 Thln. Chloroform, bis alles gelöst ist.

Platten oder flache Prismen aus Chloroform vom Schmelzp. 92,5° und dem Siedep. 160° bei 25 mm. — Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff [1]).

Hexachlor-o-Diketo-r-Hexen (Hexachlordiketotetrahydrobenzol; Hexachlor-2, 3-Cyklohexendion), $\begin{array}{l}CCl_2.CCl_2.CO\\ |\qquad\qquad\ |\\ CCl{=}CCl.CO\end{array} + 2\,H_2O$, entsteht neben Tetrachlorbrenzkatechin, wenn man überschüssiges Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Brenzkatechin in 20 Thln. Eisessig leitet [2]), oder neben Tetrachlor-o-Amidophenol beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Amidophenol in 10 Thln. Eisessig, oder aus Tetrachlor-o-Chinon und Chlor [3]).

Grosse Krystalle aus einem Gemisch von Aether und Ligroin, die im Vacuum und beim Umkrystallisiren aus heissem Ligroin 1 Mol. Wasser, und bei 90 bis 95° auch das zweite Molecül Wasser abgeben. — Schmelzp. 93 bis 94° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Hexachlor-m-Diketo-r-Hexen (Hexachlor-2, 4-Cyklohexendion), $CO\langle\begin{array}{l}CCl_2.CO\\ CCl{=}CCl\end{array}\rangle CCl_2$. Behufs Darstellung löst man 1 Thl. 3, 5-Dioxybenzoësäure in 5 Thln. Eisessig, leitet anhaltend Chlor durch, lässt 24 Stunden stehen, leitet abermals Cl durch und wiederholt dies so lange, bis die Flüssigkeit bleibend nach Chlor riecht. Nachdem alles überschüssige Chlor an der Luft verdunstet wurde, destillirt man die Essigsäure bei 100° im Vacuum ab und fractionirt den Rückstand bei 11 bis 15 mm Druck.

---

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. **163**, 182 (1872); Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3777 (1890); Claassen, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1441 (1878). — [2]) Zincke, Küster, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 2723 (1888). — [3]) Ebend. **22**, 487 (1889).

Tafeln oder dicke Prismen aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin vom Schmelzp. 115° und dem Siedep. 159 bis 160° bei 13 bis 15 mm. — Hat einen stechenden Geruch; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform; schwer in Ligroin [1]).

Hexachlor-p-Diketo-r-Hexen (Hexachlor-2, 5-Cyklohexendion), $CO\langle\begin{matrix} CCl=CCl \\ CCl_2 . CCl_2 \end{matrix}\rangle CO$, entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem p-Amidophenol und 10 Thln. Eisessig, oder bei 10stündigem Erhitzen auf 180° von 5 Thln. Chloranil, 5 Thln. Braunstein und 15 Thln. HCl (specif. Gew. 1,19).

Krystalle aus einem Gemisch von Aether und Ligroin vom Schmelzp. 89° und dem Siedep. 182 bis 185° bei 45 bis 50 mm. — Leicht löslich in Aether und Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin [2]).

Pentachloramino-p-Diketo-r-Hexen, $CO\langle\begin{matrix} C(NH_2)=CCl \\ CCl_2 —— CCl_2 \end{matrix}\rangle CO$, entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Hexachlordiketohexen in absolutem Aether. — Gelbe Krystalle aus Aether mit Ligroin vom Schmelzp. 141 bis 142° [3]).

Pentachlormethylamino-p-Diketohexen, $CO\langle\begin{matrix} C(NH.CH_3)=CCl \\ CCl_2 —— CCl_2 \end{matrix}\rangle CO$, entsteht, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Hexachlordiketohexen in 10 Thln. Aether unter starker Abkühlung mit überschüssiger 33 proc. Methylaminlösung versetzt.

Gelbe Nadeln aus einem Gemisch von Aether und Ligroin vom Schmelzp. 134°; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroin (Zincke, Fuchs).

Triketone.

Ketone, $C_nH_{2n-6}O_3$.

Keton, $C_5H_4O_3$, $\begin{matrix} CO.CH_2 \\ | \\ CO.CH_2 \end{matrix}\rangle CO$.

Es sind die Halogensubstitutionsproducte bekannt:

[1]) Zincke, Fuchs, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2688 (1892). — [2]) Ann. Chem. 267, 16 (1892). — [3]) Ebend. 267, 41 (1892).

Trichlortriketopentamethylen (1, 3, 3-Trichlor-2, 4, 5-Cyklopentantrion), $\begin{array}{l} CO.CHCl \\ | \\ CO.CCl_2 \end{array} \!\!>\! CO$. Behufs Darstellung versetzt man eine wässerige Lösung von chloranilsaurem Kalium mit Chlor oder Brom, lässt stehen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, entfernt das freie Chlor durch Zusatz von $NaHSO_3$, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus; nach Verdunsten des Aethers wird der Rückstand mit alkoholischem Ammoniak übergossen, filtrirt, verdunstet und das (NH_4)-Salz durch Salzsäure und Aether zerlegt [1]).

Dasselbe Keton erhält man beim Uebergiessen von Tetrachlortetraketohexamethylen mit Wasser [2]), oder aus Trichlortetraketohexamethylen und wässeriger $HClO$ [3]).

Undeutlich krystallinische, zerfliessliche Masse vom Schmelzpunkt 125°.

Dibromtriketopentamethylenhydrat (1, 3-Dibrom-2, 4, 5-Cyklopentantrionhydrat), $\begin{array}{l} CO.CHBr \\ | \\ CO.CHBr \end{array} \!\!>\! CO + H_2O$, erhält man beim Lösen von Tribromtetraketohexamethylenhydrat in Soda, Zusatz von Schwefelsäure unter Kühlung und Ausschütteln mit Aether. — Prismen aus Aether (Landolt).

Tribromtriketopentamethylen (1, 3, 3-Tribrom-2, 4, 5-Cyklopentantrion), $\begin{array}{l} CO.CHBr \\ | \\ CO.CBr_2 \end{array} \!\!>\! CO$, entsteht ganz analog dem Trichlortriketopentamethylen bei Anwendung der entsprechenden Brom- statt Chlorproducte.

Tafelförmige Krystalle, die bei 191° unter völliger Zersetzung schmelzen; sublimirbar.

$$\text{Keton, } C_6H_6O_3 = \begin{array}{l} CO.CH_2.CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH_2.CO.CH_2 \end{array}.$$

Hexachlortriketo-r-Hexylen (Hexachlor-1, 3, 5-Cyklohexantrion), $\begin{array}{l} CO.CCl_2.CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CCl_2.CO.CCl_2 \end{array}$. Man löst 1 Thl. reines Phloroglucin (bei 140° getrocknet) in 10 Thln. Chloroform und sättigt die Lösung

---

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2435 (1888). — [2]) Nef, Journ. prakt. Chem. 42 (2), 181 (1890). — [3]) Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 848 (1892).

mit trockenem Chlorgas, lässt mehrere Tage unter Luftabschluss stehen und sättigt abermals mit Chlor; nach Verjagen des Lösungsmittels destillirt man den Rückstand im Vacuum.

Lange, flache Spiesse oder breite Blätter vom Schmelzp. 48° und dem Siedep. 268 bis 269°, die leicht löslich sind in Aether, Benzol, Chloroform und CS_2 [1]).

Pentabromdiketoxy-r-Hexenhydrat (Pentabrom-1, 3, 5-Cyklohexantrionhydrat), $\begin{array}{l} CBr_2.CO.CBr \\ | \qquad\qquad \| \\ CO.CBr_2.C.OH \end{array}$ $+ H_2O$, entsteht beim Versetzen einer 40° warmen Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 10 Thln. Wasser mit einer Lösung von 5 Thln. Brom in 5 Thln. Bromwasserstoffsäure, man filtrirt nach einiger Zeit, extrahirt das Filtrat mit Aether und lässt wiederholt unter Zusatz von Ligroin krystallisiren.

Grosse Krystalle, von bernsteingelber Farbe, die unter Zersetzung bei 119 bis 120° schmelzen; leicht löslich in Wasser und Aether, schwerer in Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin [2]).

Hexabromtriketo-r-Hexylen (Hexabrom-1, 3, 5-Cyklohexantrion), $\begin{array}{l} CO.CBr_2.CO \\ | \qquad\qquad | \\ CBr_2.CO.CBr_2 \end{array}$, entsteht neben Heptabromacetylaceton und Octobromacetylaceton beim allmählichen Versetzen einer 40° warmen Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 10 Thln. Wasser mit 7 Thln. Brom. Man trocknet über Schwefelsäure, extrahirt mit kaltem CS_2 und fügt zu der Lösung Ligroin. Erst scheidet sich Octobromacetylaceton aus; bei weiterem Ligroinzusatz Hexabromtriketohexylen und zuletzt Heptabromacetylaceton.

Grosse Tafeln aus CS_2 mit Ligroin vom Schmelzp. 146 bis 147°, die leicht löslich sind in Aether, heissem Eisessig, Benzol und Chloroform (Zincke, Kegel).

Hexaoxytrichlorbromtriketohexamethylen (1, 3, 3-Trichlor-6-Brom-2, 4, 5-Cyklohexantrion), $(OH)_2C\left\langle\begin{array}{l} CCl_2\,.\,C(OH)_2 \\ C(OH)_2.CHBr \end{array}\right\rangle CHCl$. Man erwärmt 1 Thl. Trichlorpentendioxycarbonsäure, $\begin{array}{l} C(OH).CCl_2 \\ \| \\ CCl.CH_2 \end{array}\!\!\Big\rangle C(OH).COOH$, mit dem

---

[1]) Zincke, Kegel, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1473 (1889). — [2]) Ebend. 23, 1726 (1890).

gleichen Volumen Wasser und 5 Thln. Brom einige Minuten auf dem Wasserbade. — Kurze quadratische Säulen vom Schmelzp. 87°; leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser [1]).

Ketone mit vier Atomen Sauerstoff.

Keton, $C_6H_4O_4 = CO\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle C(OH)_2$.

Trichlortetraketohexamethylenhydrat, $CO\langle{}^{CHCl.CO}_{CO.CCl_2}\rangle C(OH)_2$. Behufs Darstellung wird Chloranilsäure unter Kühlung und stetem Schütteln so lange mit wässeriger unterchloriger Säure versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintritt. Man schüttelt mit Aether aus und lässt krystallisiren.

Krystallwarzen aus einem Gemisch von Aether und Benzol vom Schmelzp. 158° (unter Zersetzung); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Beim Eintragen in concentrirte Sodalösung wird Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CO.CHCl \\ | \\ CO.CCl_2 \end{matrix}\rangle C(OH).COOH$, gebildet [2]).

Tetrachlortetraketohexamethylen, $CCl_2\langle{}^{CO.CO}_{CO.CO}\rangle CCl_2$, entsteht beim Einleiten von Chlor in chloranilsaures Silber, welches in CS_2 vertheilt ist. — Gelbe Nadeln oder Prismen, die sublimirbar sind und bei ca. 60° schmelzen [3]).

Tribromtetraketohexamethylenhydrat, $\begin{matrix} CO.CBr_2.CO \\ | \quad\quad | \\ CO.CHBr.CO \end{matrix} + H_2O$, entsteht beim Einleiten von Bromdampf in eine Lösung von 1 Mol. Bromanilsäure und 1 Mol. bromanilsaures Natrium, gelöst in möglichst wenig Wasser; das Brom wird unter Kühlung der Lösung so lange eingeleitet, bis Gelbfärbung eintritt, hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus.

---

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2829 (1889); Ostwald, ebend. 22, 2832 (1889). — [2]) Landolt, ebend. 25, 845 (1892). — [3]) Nef, Journ. prakt. Chem. 42, (2) 181 (1890); Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 850 (1892).

Warzen aus einem Gemisch von Aether und Benzol, die leicht löslich sind in Wasser, Aether und Chloroform (Landolt).

Tetrabromtetraketohexamethylen, $CBr_2\langle{}^{CO.CO}_{CO.CO}\rangle CBr_2$, entsteht analog dem entsprechenden Chlorproducte. — Flache Nadeln.

Dichlordibromtetraketohexamethylen, $CBrCl\langle{}^{CO.CO}_{CO.CO}\rangle CClBr$, entsteht beim Uebergiessen von chloranilsaurem Silber, welches in CS_2 suspendirt ist mit einer verdünnten Lösung von Brom in CS_2. — Lange, flache Nadeln aus CS_2, die unter völliger Zersetzung bei 160° schmelzen (Nef).

Campherarten.

Campher, $C_nH_{2n}O$.

1. Menthol, Terpanol, Pfefferminzcampher, $(CH_3)_2CH.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH(OH)}\rangle CH.CH_3$ oder: $(CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2—CH_2}\rangle CH.CH_3$. Der Campher entsteht neben Menthen, wenn man salzsaures l-Menthylamin mit salpetrigsaurem Kali auf 100° erwärmt[1]), oder beim Behandeln von Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, in ätherischer Lösung mit Natrium[2]).

Säulenförmige Krystalle, die nach Pfefferminzöl riechen, vom Schmelzp. 42°; Siedep. 210°; specif. Gew. 0,890 bei 15°; linksdrehend, $[\alpha]_D = -59,6$ (für eine 10proc. alkoholische Lösung bei 18° $[\alpha]_D = -50,1°$, für eine 5proc. Lösung bei 22° $[\alpha]_D = -49,4°$); Molecularbrechungsvermögen 79,37[3]). — Wenig

---

[1]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 474 (1895). — [2]) Beckmann, Pleissner, Ann. Chem. **262**, 32 (1891). — [3]) Beckett, Wright, Jahresber. d. Chem. 1876, S. 504; Atkinson, Yoshida, Journ. chem. soc. **41**, 50 (1882); Oppenheim, Ann. Chem. **120**, 351; Moriya, Journ. chem. soc. **39**, 77 (1881); Arth, Ann. chim. et phys. **7** (6) 438 (1886). — Kannonikoff, Journ. prakt. Chem. **31** (2) 348 (1885).

löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroin, Eisessig, CS_2 und concentrirter Salzsäure.

Structur. Aus dem Verhalten des Menthols gegen Essigsäure, d. h. der Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Mentholacetat u. s. w., schliesst Menschutkin[1]), dass es ein secundärer Alkohol sei, wogegen Kannonikoff[2]) aus der Molecularrefraction folgert, dass alle Kohlenstoffatome im Menthol einfach gebunden sind.

Eigenschaften. Natrium löst sich in geschmolzenem Menthol unter H-Entwicklung; durch P_2O_5 wird es in Wasser und Menthen gespalten, ebenso durch Vitriolöl in Menthen, Hexahydrocymol und Cymol; mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$; bei der Operation mit Chromsäure und Eisessig erhält man Menthon und Oxymenthylsäure, beim Erhitzen mit wasserfreiem $CuSO_4$ auf 260° Cymol; mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht Oxymenthylsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und γ-Pimelinsäure; beim Erwärmen mit dem fünffachen Volumen rauchender Salpetersäure erhält man ein explosives Oel.

Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht neben Menthen beim Behandeln von Menthol mit PCl_5 [3]), oder beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100°, oder wenn man 1 Mol. Menthonmenthen mit 1 Mol. bei 0° gesättigter Salzsäure sechs Stunden auf 205° erhitzt.

Flüssigkeit vom Siedep. 209,5 bis 210,5° (Berkenheim), 110° bei 35 mm (Jünger, Klages), 87,5 bis 90° bei 13 mm (Kondakoff), specif. Gew. 0,9565 bei 0°, 0,947 bei 15° (Berkenheim), 0,956 bei 0°, 0,944 bei 23° (Kondakoff), $n_D = 1,46603$.

Menthylbromid (Menthenhydrobromid), $C_{10}H_{19}Br$, entsteht aus Menthen bei Behandlung mit HBr (bei 0° gesättigt), oder aus Menthol und HBr oder PBr[4]).

Flüssigkeit vom Siedep. 100 bis 103° bei 13 mm und dem specif. Gew. 1,176 bei 0°, 1,158 bei 23° (Kondakoff), Siedep. 128 bis 130° bei 38 mm und dem specif. Gew. 1,1505 bei 20° (Kishner).

Menthyljodid, $C_{10}H_{19}J$, entsteht beim Erhitzen von Terpinhydrat mit 8 Thln. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100°.

Flüssigkeit vom Siedep. 138 bis 142° bei 30 mm und dem

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 13, 569 (1881). — [2]) Ebend. 13, 278 (1881). — [3]) Walter, Ann. Chem. 32, 292; Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 686 (1892); Kondakoff, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1619 (1895). — [4]) Kondakoff, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1620 (1895).

specif. Gew. 1,370 bei 15°. Mit Silberacetat entsteht ein Ester $C_2H_3O_2 . C_{10}H_{19}$ und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Dekanaphthylen [1]).

Aethyläther, $C_2H_5O.C_{10}H_{19}$, Flüssigkeit vom Siedep. 211,5 bis 212,5° (i. Dampf) bei 750 mm; specif. Gew. 0,8513 bei 20° [2]).

Acetat, $C_2H_3O_2 . C_{10}H_{19}$, entsteht beim Erhitzen von Menthol mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid auf 150°. — Flüssigkeit vom Siedep. 222 bis 224° (Oppenheim). — Siedep. 227 bis 228° und specif. Gew. 0,925 bei 20°; $[\alpha]_D = - 79,26°$ [3]).

Tertiäres Menthol, wird erhalten, wenn man 1 Thl. Menthen mit 2 Thln. Trichloressigsäure $1/2$ Stunde lang bei 80° erhitzt, 12 Stunden lang stehen lässt und den gebildeten Ester mit alkoholischem Kali verseift.

Flüssigkeit vom Siedep. 102,5 bis 105° bei 22 mm, und dem specif. Gew. 0,8999 bei 22°; Brechungscoëfficient $n = 1,45979$ [4]).

Methyl-1-Isopropylcyklohexanol (1),

$$CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C(OH).CH(CH_3)_2,$$

wird neben Menthen und Menthol gebildet, wenn man salpetrigsaures l-Menthylamin auf 145° erhitzt, das Reactionsproduct im Vacuum destillirt und den zwischen 114 und 116° unter 28 mm Druck siedenden Antheil mit alkoholischer Kalilauge kocht.

Flüssigkeit vom Siedep. 208 bis 211° und dem specif. Gew. 0,8970 bei 15°; $[\alpha]_D = - 26,91°$ [5]).

Tetrahydrocarveol (2-Oxyhexahydro-4-Cymol),

$$CH_3.CH\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2 \text{———} CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2,$$

entsteht beim Eintragen von 20 Thln. Natrium in eine Lösung von 20 Thln. Dihydrocarvon in 100 Thln. absolutem Alkohol, oder bei der Reduction von Carvotanaceton.

Oel vom Siedep. 220°; specif. Gew. 0,900 bei 23°; Brechungsquotient $n_D = 1,46246$. — Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Dekanaphthylen).

Ein isomeres Tetrahydrocarveol entsteht bei der Reduction von Tetrahydrocarvon mit Natrium in alkoholischer Lösung.

---

[1]) Bouchardat, Lafont, Jahresber. f. Chem. 1881, S. 905; Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 696 (1892). — [2]) Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3376, 3703 (1891). — [3]) Oppenheim, Ann. Chem. 120, 351; Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 480 (1895). — [4]) Reychler, Mason, Bull. soc. chim. Paris 15 (3) 967 (1896). — [5]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 477 (1895).

Siedep. 100 bis 104° bei 12 mm[1]).

Tetrahydrocarvotanaceton, $\begin{array}{l} CH_2-CH(C_3H_7)-CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH(CH_3)-CH.OH \end{array}$, entsteht beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 5 Thln. Carvotanaceton in 25 Thln. absolutem Alkohol mit 5 Thln. Natrium, und Ueberdestilliren des Reactionsproductes im Dampfstrome.

Dickes Oel vom Siedep. 219 bis 220°; specif. Gew. 0,9014 bei 17°; Brechungsquotient $n_D = 1{,}4685$ [2]).

Campher, $C_nH_{2n-2}O$.

1. Dihydrocarveol, $C_3H_7 . CH\begin{cases} CH=CH \\ CH_2 . CH(OH) \end{cases} CH . CH_3$

oder $C_3H_7 . C\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH . CH(OH) \end{cases} CH . CH_3$, oder

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C . CH\begin{cases} CH_2 . CH(OH) \\ CH_2-CH_2 \end{cases} CH . CH_3$, entsteht bei raschem Eintragen von 24 Thln. Natrium in die Lösung von 20 Thln. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, in 200 Thln. absolutem Alkohol.

Flüssigkeit vom Siedep. 224 bis 225° bei 14 mm; specif. Gew. 0,927 bei 20°; $n_D = 1{,}48168$ [3]).

2. Menthon.

a) α-Menthon, $(CH_3)_2 . CH . CH\begin{cases} CH_2 . CH_2 \\ CO . CH_2 \end{cases} CH . CH_3$, wird gebildet, wenn man 30 Thle. Menthol mit 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 10 Thln. Schwefelsäure mischt und das Gemenge vier Stunden lang auf 135° erhitzt; das gebildete Oel wird abgegossen und die Procedur noch mehrmals wiederholt[4]).

Flüssigkeit von schwachem Pfefferminzgeruch und dem Siedep. 206,3° (corr.); specif. Gew. 0,9126 bei 0°, 0,8972 bei 20°; $[\alpha]j = +21{,}16°$; Molecularrefraction 75,3. — Unlöslich in Wasser, in

[1]) Wallach, Ann. Chem. 277, 130 (1893); Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1959. — [2]) Semmler, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 896 (1894). — [3]) Wallach, Ann. Chem. 275, 111 (1893). — [4]) Atkinson, Yoshida, Journ. chem. soc. 41, 50 (1882).

jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Chloroform, Benzol und CS_2.

Durch Einwirkung von P_2O_5 entstehen Terpene, $C_{10}H_{16}$, und Diterpene, $H_{20}H_{32}$[1]); mit PCl_5 entsteht Dichlorhexahydrocymol; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhält man β-Methyladipinsäure.

Chlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, aus Menthon und PCl_5. — Flüssigkeit vom Siedep. 150 bis 155° bei 60 mm.

Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht gleichzeitig mit dem vorhergehenden. — Flüssigkeit vom Siedep. 205 bis 208° und dem specif. Gew. 0,9833 bei 0° und 0,970 bei 15°.

b) Linksmenthon, $C_3H_7 . CH\langle{CH_2 . CH_2 \atop CH_2 . CO}\rangle CH . CH_3$, entsteht beim Schütteln einer 30° warmen Lösung von 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 50 Thln. Vitriolöl in 300 Thln. Wasser und 45 Thln. Menthol; das Gemisch wird bei 55° erhalten und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und verdünnter Natronlauge geschüttelt, verdunstet und der Rückstand rasch mit Wasserdämpfen destillirt[3]). Linksmenthon entsteht auch bei der Oxydation von d-Menthylamin mit Permanganat[3]).

Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch; Siedep. 207°; specif. Gew. 0,8960 bei 20°, 0,894 bei 17,5° (Kishner); $[\alpha]_D = -28,18°$ (Beckmann), $[\alpha]_D = -26,04°$ (Kishner); Brechungsexponent $n_D = 1,4525$. — Wenig löslich in Wasser; geht beim Stehen oder mit concentrirten Säuren oder mit alkoholischen Alkalilösungen in Rechtsmenthon über.

l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}{=}N.OH$, Krystalle vom Schmelzp. 58°, löslich in Alkalien und Säuren.

Iso-l-Menthonoxim, entsteht in zwei isomeren Formen beim allmählichen Eintragen von 2 Thln. l-Menthonoxim, gelöst in Chloroform, unter Kühlung in ein Gemisch von 3 Thln. PCl_5 und Chloroform; das Product wird in Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisirt[4]).

α-Derivat, Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 119 bis 120°; Siedep. 295°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

---

[1]) Berkenheim, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 692 (1892). — [2]) Beckmann, Ann. Chem. 250, 325 (1889). — [3]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 491 (1895). — [4]) Beckmann, Mehrländer, Ann. Chem. 289, 382 (1896).

β-Derivat, entsteht auch beim Umkrystallisiren des α-Derivats aus heissem Wasser. — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

c) Rechtsmenthon, entsteht aus Linksmenthon mit concentrirten Säuren, Alkalien, oder bei längerem Stehen[1]; ferner bei allmählichem Versetzen von 10 Thln. l-Menthylamin mit 1200 Thln. 1 proc. Kaliumpermanganatlösung[2]. Behufs Darstellung aus α-Menthon kühlt man ein Gemisch von 10 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser bis zum Erstarren ab und fügt die halbe Gewichtsmenge α-Menthon hinzu; es wird bis zur vollständigen Verflüssigung geschüttelt und hierauf auf 30° erwärmt. Das Reactionsproduct giesst man auf Eis und schüttelt, noch bevor alles Eis geschmolzen ist, mit Aether aus; die ätherische Lösung wird mit Soda neutralisirt, der Aether verjagt und der Rückstand rasch im Dampfstrome destillirt.

Flüssigkeit vom Siedep. 206 bis 208° und dem specif. Gew. 0,900 bei 20°; $[\alpha]_D = + 28{,}14^0$; $n_D = 1{,}4536$. Wird durch verdünnte Säuren und alkoholische Alkalilösungen in Linksmenthon übergeführt.

d-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}{=}N.OH$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von 20 Thln. Menthon, gelöst in der $2^1/_2$ fachen Menge 90 proc. Alkohol, 12 Thle. salzsaures Hydroxylamin und etwas mehr wie die berechnete Menge $NaHCO_3$ zusetzt und das Oxim mit Wasser ausfällt[3].

Dicke Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,8857 bei 20°, löslich in Säuren und Alkalien.

Iso-d-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}{=}N.OH$.

α-Derivat, entsteht neben dem β-Derivat, wenn man 1 Thl. d-Menthonoxim mit 3 Thln. PCl_5 in Lösung von Chloroform behandelt und mit Wasser versetzt; ferner beim längeren Stehen des β-Derivats.

Krystalle vom Schmelzp. 88°. — Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol[4].

β-Derivat, Oel.

d) Inactives Menthon, Oel vom Siedep. 204 bis 206°; specif. Gew. 0,9071 bei 18°. — Das Oxim schmilzt bei 82°[5].

---

[1] Beckmann, Ann. Chem. **250**, 334 (1889). — [2] Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 490 (1895). — [3] Beckmann, Ann. Chem. **250**, 329 (1889). — [4] Beckmann, Mehrländer, Ann. Chem. **289**, 384 (1896). — [5] Urban, Kremser, Amer. chem. Journ. **16**, 399 (1895).

Halogenderivate des Menthons.

Chlormenthon, $CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}\rangle CCl.C_3H_7$, entsteht neben Menthonbisnitrosylsäure beim Eintragen von 1 Thl. Bisnitrosomenthon in 7 Thle. gekühlten, absoluten Alkohol, der bei 0° mit HCl-Gas gesättigt wurde. — Stellt ein Oel vor, dessen Oxim bei 63 bis 66°, und das Semicarbazid bei 171 bis 173° schmilzt [1]).

Bromid, $C_{10}H_{17}.BrO.Br_2$, entsteht bei allmählichem Eintragen von 4,1 Thln. Brom in die Lösung von 2 Thln. l-Menthon in Chloroform. — Braunes, widerlich riechendes Oel [2]).

Dibrommenthon, $CH_3.CBr\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}\rangle CBr.CH(CH_3)_2$, entsteht, wenn man 2 Mol. Brom in eine Lösung von 1 Mol. d- oder l-Menthon in 4 Thln. Chloroform einträgt.

Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 79 bis 80°. — Beim Kochen mit Chinolin entsteht Thymol; bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wieder Menthon [3]). — Das Oxim krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin; Schmelzp. 136 bis 137°.

Stickstoffderivate des Menthons.

Nitrosomenthon, $\left[CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CH_2}\rangle C(NO).C_3H_7\right]_2$.
Man trägt in ein gekühltes Gemisch von 100 Thln. Menthon und 50 Thln. Aethylnitrit während 10 Stunden 7,5 Thle. Acetylchlorid ein, versetzt mit Eis und schüttelt mit verdünnter Natronlauge aus.

Glänzende Nadeln aus Aether vom Schmelzp. 112,5°, die unlöslich sind in Alkalien [4]).

Nitromenthon, $C_3H_7.C(NO_2)\langle{}^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CH_3$, entsteht beim Erwärmen von Menthon mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,075 auf 100°.

---

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1587 (1895). — [2]) Beckmann, Mehrländer, Ann. Chem. 289, 376 (1896). — [3]) Beckmann, Eickelberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 418 (1896). — [4]) Baeyer, ebend. 28, 1586 (1895).

Oel vom Siedep. 135 bis 140° bei 15 mm unter schwacher Zersetzung; specif. Gew. 1,0856 bei 0° und 1,0591 bei 20° [1]).

3. Isopulegol, $(CH_3)_2 . C{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH(OH).CH_2 \diagdown}{\diagdown CH_2 —— CH_2 \diagup}CH . CH_3$,

Siedep. 91° bei 13 mm; specif. Gew. 0,9154 bei 17,5°; $n_D = 1,47292$; $[\alpha]'_D = 2^0 40'$. — Besitzt mentholartigen Geruch und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Isopulegon, $C_{10}H_{16}O$ [2]).

4. Δ^4(8)-Terpenol (1), $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH_3}\rangle C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.CH_2 \diagdown}{\diagdown CH_2.CH_2 \diagup}C{=}C(CH_3)_2$.

Das Acetat erhält man bei allmählichem Eintragen von 30 Thln. Zinkstaub in ein mit Eis gekühltes Gemisch aus 30 Thln. 1,4,8-Tribromterpan, $C_{10}H_{17}Br_3$, und 200 Thln. Eisessig; das Product wird durch alkoholisches Kali verseift.

Dicke Prismen aus Aether vom Schmelzp. 69 bis 70°, welche leicht flüchtig sind. Mit Bromwasserstoff wird 1,4-Dibromterpan gebildet.

Dibromid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH_3}\rangle C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.CH_2 \diagdown}{\diagdown CH_2.CH_2 \diagup}CBr . CBr(CH_3)_2$. Lange Nadeln aus Aetheralkohol vom Schmelzp. 114 bis 115°; liefert mit HBr 1,4,8-Tribromterpan [3]).

5. Terpineol (Terpenhydrat, Terpilenol, Menthenol), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\rangle C(OH).CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2 . CH \diagdown\diagdown}{\diagdown CH_2.CH_2 \diagup}C.CH_3$, entsteht als intermediäres Product bei der Spaltung des Terpentinhydrats durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure [4]).

Beim Abkühlen erstarrt es krystallinisch und schmilzt dann bei 35°; aus Aether erhält man es in durchsichtigen Krystallen; Siedep. 218°; specif. Gew. 0,9357 bei 20°; Brechungsexponent bei 20° $n_C = 1,48084$; $[\alpha]_D = 117,5°$. — Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, unlöslich in Wasser; schwer flüchtig mit Wasserdampf [5]).

---

[1]) Konowaloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 410 (1895). — [2]) Tiemann, Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 913 (1896). — [3]) Baeyer, ebend. 27, 443 (1895). — [4]) Wallach, Ann. Chem. 230, 264 (1885); Tilden, Jahresber. d. Chem. 1878, S. 638; Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 848 (1879); Flawitzky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 11, 133 (1879); Tanert, Bull. soc. chim. 44, 107. — [5]) Wallach, Ann. Chem. 275, 104 (1893); Bouchardat, Voiry, Jahresber. d. Chem. 1887, S. 1474; Lafont, Ann. chim. phys. 15 (6), 203 (1888); Gladstone, Journ. chem. soc. 49, 623 (1886); Ertschikowsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 887 (1896).

a) Rechtsterpineol, erhält man beim Behandeln von russischem (rechtsdrehendem) Terpen mit dem doppelten Volumen eines Gemisches aus 3 Thln. 90 proc. Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,64. — Flüssigkeit vom Siedep. 213,7 bis 217,7° (corr.) bei 760 mm; specif. Gew. 0,9335 bei 0°, 0,9189 bei 19,5°; $[\alpha]_D = + 48,4$ bei 19,5°; Molecularbrechungsvermögen 77,28. Beim Behandeln mit Salzsäure entsteht das Hydrochlorid, $C_{10}H_{16} . 2 HCl$, vom Schmelzp. 50° [1]).

b) Limonenterpineol, entsteht aus activem Limonenhydrochlorid. Siedep. 215° [2]).

c) Linksterpineol, aus Pinen mit Eisessig und $ZnCl_2$ bei eintägigem Stehen. — Schmelzp. 32°; Siedep. 215 bis 218°; $[\alpha]_D = -117,5°$. Wird durch Kaliumpermanganat zu Trioxyhexahydrocymol oxydirt [3]).

d) Inactives Terpineol, Schmelzp. 32°; Siedep. 114 bis 118° bei 10 mm. Liefert mit Salzsäure das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16} . 2 HCl$ [4]).

6. Inactives Tetrahydrocarvon (Ketohexahydro-p-Cymol),

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow CH_2 . CH_2 \searrow & \\ & CH . CH & & CH . CH_3 \\ CH_3 \nearrow & & \searrow CH_2 . CO \nearrow & \end{matrix}$$

entsteht, wenn eine Lösung von 11 Thln. 2-Oxyhexahydro-p-Cymol (1 Vol.) in 3 Vol. Eisessig mit einer Lösung von 6 Thln. Chromsäure in sehr wenig Eisessig behandelt wird [5]).

Oel vom Siedep. 220 bis 221°; specif. Gew. 0,9055 bei 20°; $n_D = 1,45539$.

Oxime, $C_{10}H_{18}{=}N . OH$.

α-Oxim, Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 105°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin.

α-Isoxim, wird aus dem α-Oxim gebildet, wenn man dessen Lösung in Chloroform mit PCl_5 versetzt. — Schmelzp. 51 bis 52° (Wallach).

β-Isoxim, beim Erhitzen des α-Isoxims auf 100°. Schmelzpunkt 104°.

7. Actives Tetrahydrocarvon, entsteht beim Schütteln von Dihydrocarveolacetat mit Kaliumbichromat (60 Thln.), Schwefel-

---

[1]) Flawitzky, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1957 (1887). — [2]) Semmler, ebend. 28, 2190 (1895). — [3]) Ertschikowsky, Journ. russ. phys-chem. Ges. 28, 132 (1896). — [4]) Bouchardat, Lafont, Ann. chim. phys. 9 (6), 513. — [5]) Wallach, Ann. Chem. 277, 133 (1894); Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1962 (1895).

säure (50 Thln.) und Wasser (300 Thln.[1]). — Siedep. 220 bis 223° (corr.).

Oxim: Prismen oder Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 97 bis 98° (Wallach).

Naphthensäuren.

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Säuren, $C_5H_9.COOH$.

Pentamethencarbonsäure. Diese Säure wurde bisher aus dem Erdöl nicht isolirt; C. Gärtner[2]) stellte sie synthetisch aus Ketopentamethen dar, indem er auf dessen ätherische Lösung Cyankalium und Salzsäure unter Kühlung einwirken liess. Hierbei entsteht vorerst α-Oxypentamethencarbonsäure, die bei längerem Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor bei 190 bis 200° in die Pentamethencarbonsäure übergeht.

Dieselbe Säure entsteht nach Angaben von E. Haworth und Perkin[3]) bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Pentamethylenglycol bei 100°, wobei Tetramethylenbromid (und Pentamethylendibromid) gebildet wird, welches in Wechselwirkung mit gleichen Molecülen Aethylnatriummalonsäure die Pentamethylendicarbonsäure, $C_5H_8(COOH_2)$, liefert. Diese Säure geht beim Destilliren in die Monocarbonsäure über.

Säuren, $C_6H_{11}.COOH$.

1. Hexahydrobenzoësäure, $CH_2\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\rangle CH.COOH$.

Die Säure entsteht aus der Benzoësäure durch Hydrogenisation. Nach Aschan[4]) verfährt man in der Weise, dass Benzoësäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam unter anhaltendem Durchleiten von CO_2 und Erwärmen auf 100° behandelt wird. Es entsteht vorerst eine Tetrahydrobenzoësäure, welche sich mit Brom, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff leicht zu Derivaten der Hexa-

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 822 (1893); siehe auch ebend. 28, 1600 (1895). — [2]) Ann. Chem. 275, 333 (1893). — [3]) Chem.-Ztg. 1894, S. 104, 787, 1853, 1953. — [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1864, 2617 (1891); 25, 886 (1892).

hydrobenzoësäure vereinigt. Das Hydrobromid dieser Säure geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hexahydrobenzoësäure über. Dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure mit concentrirter HJ auf 200° [1]).

E. Haworth und Perkin jun. [2]) erhielten eine gleiche Säure beim Destilliren der Pentamethylendicarbonsäure. Aus dem Destillat krystallisirt die Pentamethylencarbonsäure aus (siehe oben) und es hinterbleibt ein Oel, welches bei abermaliger Destillation die Hexamethylencarbonsäure liefert, die identisch ist mit der Aschan'schen Hexahydrobenzoësäure.

Nach H. Bucherer) behandelt man das Keton der Pimelinsäure (Ketohexamethen oder Cyklohexanon) mit Cyankalium und rauchender Salzsäure unter Kühlung; dabei entsteht die Verbindung $CH_2\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}OH\\CN\end{smallmatrix}$, die beim Verseifen in die Säure $CH_2\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}OH\\COOH\end{smallmatrix}$ (α-Oxypentamethencarbonsäure oder Cyklohexanol-1-Methylsäure) übergeht, welche beim Erhitzen mit 1 Thl. Phosphor und 5 Thln. HJ (specif. Gew. 1,7) auf 190 bis 200° die Hexahydrobenzoësäure liefert.

Man kocht 25 Thle. p-Dimethylamidobenzoësäure, die in 1600 Thln. Fuselöl gelöst ist, mit 145 Thln. Natrium [4]).

Um reine Hexahydrobenzoësäure darzustellen, geht man von der Bromhexahydrobenzoësäure (siehe weiter unten) aus, welche in möglichst wenig, ganz concentrirter Sodalösung gelöst und mit Aether ausgeschüttelt wird. Diese ätherische Ausschüttelung behandelt man wiederholt mit Natriumamalgam, anfangs unter Abkühlung, später auf dem Wasserbade; hierauf wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit CO_2 gesättigt und Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung zugefügt. Nach dem Filtriren übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt die freie Säure mit Aether aus, stellt das Calciumsalz dar und krystallisirt dieses aus verdünntem Alkohol um, oder man führt die Säure mit Alkohol und Schwefelsäure in den Aethylester über und fractionirt diesen [5]).

Die Hexahydrobenzoësäure stellt krystallinische Blätter vor, die bei 28° schmelzen (Aschan). — Schmelzp. 30,5 bis 31° (Bucherer); der Siedepunkt liegt bei 232 bis 233° (Thermometer im Dampf). — Die Säure ist mit Wasserdämpfen leichter flüchtig

[1]) Aschan, Ann. Chem. 271, 261. — [2]) Journ. chem. soc. 65, 103. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1230 (1894). — [4]) Einhorn, Meyenberg, ebend. 27, 2829 (1894); Einhorn, D. R.-P. Nr. 82441 vom 6. Apr. 1894. — [5]) Aschan, Ann. Chem. 271, 260.

als Benzoësäure, löst sich schwer in Wasser und zerfliesst in Alkohol und Aether.

Salze, Ca-Salz + $4H_2O$, krystallisirt in langen Prismen, die schwer löslich sind in Wasser (nach Einhorn und Meyenberg enthält das Salz $4^1/_2$ Mol. H_2O, nach Markownikoff und Bucherer 5 Mol.).

Ba-Salz mit $2^1/_2$ Mol. H_2O bildet Nädelchen.

Zn-Salz ist in heissem Wasser viel weniger löslich als in kaltem.

Ag-Salz, Niederschlag, der in Wasser löslich ist und in Schuppen auskrystallisirt.

Methylester, $C_6H_{11}.COO.CH_3$, entsteht beim Vermischen der Säure mit Methylalkohol und Zusatz von Schwefelsäure. Flüssigkeit vom Siedep. 179 bis 180° (Aschan), 181 bis 183° (Markownikoff); specif. Gew. 1,0138 bei 0° (Aschan), 1,0431 bei 0° (Markownikoff).

Aethylester, $C_6H_{11}.COO.C_2H_5$, stellt ein intensiv riechendes Oel vom Siedep. 194,5 bis 195,5° und dem specif. Gew. 0,9723 bei 4° vor.

Amid, $C_6H_{11}.CO.NH_2$, bildet grosse, platte Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 184°, die leicht löslich sind in Alkohol und Aether.

Bromproducte.

1. Bromhexahydrobenzoësäure, $C_6H_{10}Br.COOH$.

a) α-Derivat. Erhitzt man Hexahydrobenzoësäurechlorid mehrere Stunden hindurch mit Brom (je 1 Mol.) auf 125°, so erhält man ein Chlorid, welches beim Erhitzen mit 10 Vol. Ameisensäure vom specif. Gewicht 1,2 auf 100° in α-Bromhexahydrobenzoësäure übergeht. Sie krystallisirt aus Ameisensäure in silberglänzenden Blättern oder platten Prismen, die bei 63° schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich unbeständig und wird durch alkoholisches Kali in Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure übergeführt.

b) β-Derivat. Dieses entsteht aus der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure, wenn man 5 g derselben mit 30 cm³ Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, fünf Stunden lang auf 100° erhitzt. — Grosse, glasglänzende, flache Prismen oder Blätter vom Schmelzp. 108 bis 109°, die fast unlöslich sind in kalter Ameisensäure und beim Kochen mit Soda in HBr und Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure zerfallen.

2. Dibromhexahydrobenzoësäure, $C_6H_9Br_2.COOH$.

a) Δ^1-Derivat. Behandelt man rohes Δ^1-Tetrahydrobenzoësäurechlorid mit Brom und kocht das gebildete Chlorid 10 Stunden lang mit Ameisensäure vom specif. Gew. 1,2, so erhält man die Δ^1-Dibromhexahydrobenzoësäure, die aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in grossen Prismen oder dicken Blättern krystallisirt. Die Säure sublimirt schwer, schmilzt bei 142° und geht beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol. Sodalösung in Dioxydihexahydrobenzoësäure über[1]).

b) Δ^2-Derivat, entsteht beim Eintröpfeln einer Lösung von Brom in Chloroform in eine stark gekühlte Lösung von Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (1 Thl.) in Chloroform (10 Thle.). — Aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol krystallisirt die Δ^2-Dibromhexahydrobenzoësäure in grossen, dicken Prismen vom Schmelzp. 166°; leicht löslich in absolutem Alkohol und Chloroform.

3. Tetrabromhexahydrobenzoësäure ($\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäuretetrabromid),

$$CHBr\begin{cases} CHBr\,.\,CHBr \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{cases}CBr\,.\,COOH,$$

entsteht bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure mit einer Lösung von 2,6 Thln. Brom in Eisessig auf 100°. — Es bildet Warzen aus Benzol vom Schmelzp. 183°[2]).

Aminohexahydrobenzoësäure, $C_6H_{10}\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$.

a) o-Derivat (Hexahydroanthranilsäure). Trägt man allmählich 32 Thle. Natrium in eine Lösung von 10 Thln. Anthranilsäure in 400 Thln. Fuselöl ein, so entsteht diese Säure neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure. Das Reactionsgemisch wird mit Alkohol versetzt und Salzsäuregas durchgeleitet, worauf man verdunsten lässt. Der Rückstand, aus Estern bestehend, wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei neutrale Ester in Lösung gehen, während salzsaurer Hexahydroanthranilsäureester hinterbleibt; dieser wird durch Alkali zerlegt und 12 Stunden lang mit 10 Thln. Wasser ausgekocht.

Die Aminohexahydrobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die bei 274° unter Zersetzung schmelzen, bitter schmecken und fast unlöslich sind in absolutem Alkohol und Aether[3]).

---

[1]) Aschan, Ann. Chem. 271, 277. — [2]) Einhorn, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 456 (1893). — [3]) Einhorn, Meyenberg, ebend. 27, 2470 (1894).

Der Aethylester, $C_7H_{12}NO_2 . C_2H_5$, stellt eine Flüssigkeit vom Siedep. 148 bis 151° bei 30 mm vor, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol.

b) p-Derivat, entsteht beim Kochen von 25 Thln. p-Aminobenzoësäure, die in 1250 Thln. Fuselöl gelöst sind, mit 58 Thln. Natrium; bei der Reaction entsteht auch Valeriansäure.

Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 303 bis 304°, die sehr schwer löslich sind in Alkohol, Aether und Petroleumäther.

Hexahydro-p-Dimethylaminobenzoësäure, $C_6H_{10}\langle^{N(CH_3)_2}_{COOH}$ + $2^1/_2 H_2O$. Kocht man 25 Thle. p-Dimethylaminobenzoësäure, die in 1600 Thln. Fuselöl gelöst sind, mit 145 Thln. Natrium, so entsteht die Säure neben Hexahydrobenzoësäure und Valeriansäure. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in Tafeln vom Schmelzp. 99 bis 100°; die geschmolzene Säure erstarrt bei 130° und schmilzt wieder bei 218 bis 220°. — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroin. — Das Platinsalz, $(C_9H_{17}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt gelblichrothe, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 232° vor[1]).

2. Hexanaphthencarbonsäure (o-Methylpentamethylencarbonsäure), $C_6H_{11} . COOH$. Die Säure wurde von Aschan[2]) aus den Abfalllaugen der Bakuer Kerosinfabriken isolirt, indem die durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Rohsäuren in die Methylester umgewandelt wurden, deren Fraction von 165,5 bis 167,5° (corr.) der Hauptsache nach den Hexanaphthencarbonsäure-Methylester vorstellt. Durch Lösen des Esters in Alkohol, Verseifen mit Kalihydrat und Zersetzen der Seife mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

Die gereinigte Säure stellt ein dickes, farbloses, nach Baldrian riechendes Oel vor, welches bei 0° und darunter nicht erstarrt. — Siedep. 215 bis 217° (corr.), specif. Gew. 0,95025 bei 18,4°.

Brom wirkt auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen bilden sich unter HBr-Abspaltung Substitutionsproducte. — Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3 wirkt langsam oxydirend.

Salze, Na..., undeutliche, zerfliessliche Prismen. — Ca... + $4H_2O$, Nadeln aus kalten Lösungen, scheidet sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung amorph ab; leicht löslich in Alkohol,

---

[1]) Einhorn, Meyenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2831 (1894). — [2]) Ebend. 23, 867 (1890).

ziemlich in kaltem Wasser. — Ba..., glänzende Blätter aus heisser Lösung, die sehr leicht löslich sind in Alkohol, schwer in Wasser. — Cd..., perlmutterglänzende Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester, $C_6H_{11}.COO.CH_3$, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von anfangs angenehmem, an Früchte erinnerndem Geruch, der aber auf die Dauer ekelerregend wirkt. — Siedep. 165,5 bis 167,5° (corr.), specif. Gew. 0,90547 bei 18,4°.

Chlorid, $C_6H_{11}.COCl$, Flüssigkeit vom Siedep. 167 bis 169°.

Amid, $C_6H_{11}.CO.NH_2$, krystallisirt in schönen, sehr dünnen Blättchen mit starkem Perlmutterglanz; es schmilzt unter Wasser schon unterhalb 100°, in trockenem Zustande bei 123,5°; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Markownikoff[1]) wiederholte die Arbeiten Aschan's, indem er die Methylester der rohen Naphthensäuren darstellte und die Fraction 160 bis 165° ausschied; aus dieser wurde die Säure in reinem Zustande erhalten.

Siedep. 215 bis 216° bei 746 mm, specif. Gew. 0,9712 bei 0°; sehr schwer löslich in Wasser; Geruch nach Capron- und Valeriansäure.

Methylester, erhalten aus dem Silbersalz durch Erwärmen auf 100° mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl; Siedep. 164 bis 165°; specif. Gew. 0,92297 bei 0°.

Amid, entsteht durch Sättigung einer ätherischen Lösung der Säure mit Ammoniak, Abdampfen des Aethers am Wasserbade und Erhitzen des Rückstandes im geschlossenen Rohre auf 230 bis 240°. — Das reine Amid schmilzt bei 120 bis 123,5°.

Amin, erhalten aus dem Amid nach der Hoffmann'schen Methode, stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vor, die stark nach Ammoniak riecht, sich etwas leichter in kaltem als in heissem Wasser löst und bei 121 bis 122° siedet (bei 734 mm). — Das salzsaure Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als vaselinartige Masse zurück.

Chlorplatinat, $(C_6H_{11}.NH_3Cl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung in gelben, flachen Nadeln ohne Krystallwasser, die beim Erhitzen auf 250° Zersetzung erleiden.

Choraurat, $C_6H_{11}.NH_3Cl.AuCl_3 + H_2O$, krystallisirt aus warmen Lösungen in gelben, glänzenden Blättchen, aus kalten

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, S. 241; Ann. Chem. 307, 367 (1899).

Lösungen in hell orangefarbigen, dicken Blättern, die in Alkohol und Aether löslich sind; im Exsiccator verliert es das Krystallwasser.

Sowohl Markownikoff[1]) als auch Aschan[2]) erhielten dieselbe Säure durch Reduction der Benzoësäure mittelst metallischem Natrium in kochendem Amyl- oder Caprylalkohol, beziehungsweise durch Reduction mit Natriumamalgam. In ersterem Falle wurde eine Säure gebildet, die krystallinisch ist, bei 28,5 bis 29° schmilzt und beim Erwärmen mit Kupfervitriol bis 280° wieder in Benzoësäure übergeht.

3. Methylpentamethylencarbonsäure, 1,2-Dimethylcyklopentansäure, $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH.CH_3\\ \quad\ \ |\\ CH_2.CH.COOH\end{array}\right.$ 1, 2. Die Säure entsteht beim Schmelzen von Methylpentamethylendicarbonsäure oder beim Kochen von Methylacetylpentamethylencarbonsäureester mit alkoholischem Kali nach der Gleichung:

$$C_3H_6\left\langle\begin{array}{l}CH.CH_3\\ |\\ C(C_2H_3O).CO.C_2H_5\end{array}\right. + 2KOH$$
$$= C_6H_{11}.COOK + CH_3.COOK + C_2H_5OH.$$

Schwache Säure, dickflüssig. Siedep. 219,5 bei 220,5°; specif. Gew. 1,02054 bei 15°, 1,01438 bei 25°; magnetische Molecül-Rotation bei 24° = 6,914. — In der Kälte nimmt sie kein Brom auf, beim Erwärmen mit Brom entweicht HBr[3]).

Eine wahrscheinlich identische Säure vom Siedep. 216 bis 219° und dem specif. Gew. 1,015 bei 18,5° erhielt Demjanoff[4]).

Säuren, $C_7H_{13}.COOH$.

1. Hexahydro-o-Toluylsäure (Methylcyklohexen-2-Methylsäure, Orthooctonaphthensäure), $\begin{array}{l}CH_2.CH_2.CH.CH_3\,(1)\\ | \qquad\qquad\ \ |\\ CH_2.CH_2.CH.COOH\,(2)\end{array}$. Diese Säure wurde von Markownikoff und Sernoff[5]) aus der o-Toluylsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ COOH\end{array}\right.$, dargestellt, indem sie ihre Lösung in Amyl- oder Caprylalkohol mit Natrium kochten. Nach Fractionirung des

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 370. — [2]) Ebend. 1891, S. 1864, 2617; 1892, S. 886. — [3]) Perkin, Colman, ebend. 21, 739 (1888); Journ. chem. soc. 53, 194, 199 (1888). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 675 (1893). — [5]) Ebend. 1893, S. 632, 689; Journ. prakt. Chem. 49 (2), 65 (1894).

Reactionsgemisches erhält man eine krystallinische Säure, die bei 50 bis 52° schmilzt und den Siedep. 241 bis 242° besitzt.

Krystallinische Masse, Nadeln aus Benzol; besitzt schwachen Geruch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroleumäther und Chloroform.

Salze, $C_6H_{10}.CH_3.COONa$, krystallinische Masse, $(C_6H_{10}.CH_3COO)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, undeutlich blätterige Krystalle, die leicht löslich sind in kaltem, schwerer in heissem Wasser. — Ba-Salz, mikroskopische Krystalle aus einer kalt gesättigten wässerigen Lösung beim Erwärmen. — Zn-Salz, krystallinische Nadeln beim Erwärmen der kalt gesättigten, wässerigen Lösung. — Ag-Salz, leichter löslich in heissem als in kaltem Wasser.

Methylester, $C_6H_{10}.CH_3.COO.CH_3$, entsteht auch beim Behandeln des trockenen Silbersalzes mit Jodmethyl. Stark aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 190° bei 769 mm und dem specif. Gew. 0,9929 bei 0°.

Amid, $C_6H_{10}.CH_3.CO.NH_2$, wird in sehr geringer Menge gebildet beim Erwärmen des Esters mit Ammoniak auf 130°. Besser ist es, von der Säure auszugehen, die beim Behandeln mit PCl_5 das Chlorid liefert, welches mit Ammoniak in das Amid übergeht. — Krystalle vom Schmelzp. 180 bis 181°; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroleumäther. — Beim Erhitzen des Amids mit $CuSO_4$ auf 280° durch 24 Stunden wird Octonaphthensäure zurückgebildet.

Bromhexahydro-o-Toluylsäure. Der Körper wurde von Sernoff[1]) erhalten durch Behandeln der Hexahydro-o-Toluylsäure mit Brom und rothem Phosphor[2]), welche in theoretischer Menge der Säure bei gewöhnlicher Temperatur zugefügt werden; gegen das Ende der Reaction erwärmt man auf dem Wasserbade und setzt allmählich noch die doppelte oder dreifache Menge Brom zu. Das Reactionsproduct wird mit Wasser und Alkali gewaschen, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen concentrirter Ameisensäure bis zur Verjagung des grössten Theils derselben gekocht und die aus der heissen Lösung abgeschiedenen Krystalle aus warmem Petroleumäther umkrystallisirt. — Schmelzp. 97°; specif. Gew. 1,5745 bei 0°; leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol; schwerer in Petroleumäther, Benzol, Ameisensäure; unlöslich in Wasser und concentrirter HBr.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 365 (1899); Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1167 (1899). — [2]) Ueber diese Methode der Bromirung siehe J. Vollhardt, Ann. Chem. 242, 141 (1887); Zelinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2026 (1887).

Oxy-1-Hexahydro-o-Toluylsäure:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.,$$

entsteht bei der Einwirkung von Alkalien auf die Lösung der Bromhexahydro-o-Toluylsäure oder beim Kochen derselben mit Wasser. — Krystalle aus heissem Benzol vom Schmelzp. 109°; leicht löslich in Aether, Aceton, weniger in kaltem Petroleumäther und Benzol.

Salze, $C_8H_{13}O_3Na + 5H_2O$, aus concentrirten wässerigen Lösungen in schönen Prismen oder Nadeln. — Ag-Salz, undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. — Zn-, Mn-, Pb-Salze, weisse Niederschläge. Cu-Salz, weiss. — Co-Salz, rosa. — Die Salze können erhalten werden, wenn man eine schwach saure Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung des betreffenden Metallsalzes versetzt.

Aethoxy-1-Hexahydro-o-Toluylsäure,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}COOH\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.,$$

entsteht beim Erwärmen der Bromhexahydro-o-Toluylsäure mit alkoholischem Kali auf 40°. — Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 80°; leicht löslich in Aceton und Petroleumäther; sehr schwer löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser.

Δ^6-Tetrahydro-o-Toluylsäure, $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C$ .COOH, entsteht beim Kochen der Bromhexahydro-o-Toluylsäure mit Wasser oder beim Eintragen derselben in eine siedende Lösung von Alkalien. — Lange, nadelförmige Krystalle aus Ameisensäure oder Wasser vom Schmelzp. 87°; leicht löslich in Benzin und Aceton, schwerer in concentrirter Ameisensäure und sehr schwer in Wasser.

2. Hexahydro-m-Toluylsäure (m-Oktonaphthensäure, Cyklohexen-Methylcarbonsäure 1, 3.), $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).CH_2\\|\qquad\qquad\quad|\\CH_2.CH_2\text{———}CH.COH\end{matrix}$, entsteht aus der m-Toluylsäure beim Kochen ihrer Lösung in Amylalkohol mit Natrium[1]).

[1]) Markownikoff und Hagmann, Journ. russ. phys.-chem Ges. 1893, S. 638, 689; Journ. f. prakt. Chem. (2) 49, 64 (1894); Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 3357 (1892).

Farblose, dicke Flüssigkeit, die bei —15° nicht erstarrt, schwachen Geruch besitzt und in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther leicht löslich ist. — Siedep. 239 bis 241°; specif. Gew. 1,0182 bei 0°, 1,0072 bei 20°.

Salze, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 4H_2O$, dünne Krystallnadeln, die leichter in heissem Wasser löslich sind als in kaltem. — $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, mikroskopische Krystalle, leichter löslich in kaltem als in heissem Wasser. — Zn-Salz, leicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser. — Ag-Salz, mikroskopische Nadeln, unlöslich in heissem Wasser.

Methylester, $C_7H_{13}.COO.CH_3$, stark nach Früchten riechende Flüssigkeit vom Siedep. 196 bis 197° und dem specif. Gew. 0,97297 bei 0° und 0,95841 bei 20°.

Amid, $C_7H_{13}CO.NH_2$, entsteht beim Erhitzen des Esters mit Ammoniak im Rohre bei 100°. — Krystallblättchen aus heissem Wasser, vom Schmelzp. 155 bis 156°; schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit HJ im Rohre auf 280° entsteht ein Gemisch von Hexanaphthen und Heptanaphthen.

Bromhexahydro-m-Toluylsäure, $—C_8H_{13}Br—$, entsteht in zwei isomeren Modificationen, wenn man die Hexahydro-m-Toluylsäure unter Zusatz von trockenem, rothem Phosphor eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit Brom behandelt[1]).

α-Säure: $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH(CH_3).CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}Br\\COOH\end{matrix}\right.$, grosse Krystalle aus heisser Ameisensäure, vom Schmelzp. 118°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton; schwerer in Benzol und Petroleumäther.

β-Säure: $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CBr(CH_3).CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}\right.$, grosse Krystalle aus heisser Ameisensäure, vom Schmelzp. 142°. — Löslichkeit wie bei der α-Säure.

3. Hexahydro-p-Toluylsäure (p-Octonaphthensäure, Cyklohexen-Methylcarbonsäure, 1, 4.-), $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.CH_2\\|\qquad\quad|\\CH_2.CH_2.CH.COOH\end{matrix}$. Die Säure stellte Serebrjakoff[2]), sowie Einhorn und Willstätter[3]) aus der p-Toluylsäure dar. Man kocht 10 Thle. der Säure, gelöst

[1]) Sernoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 482 (1897). — [2]) Journ. prakt. Chem. 49, 76 (1894); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, S. 642. — [3]) Ann. Chem. 280, 160.

in 500 Thln. Fuselöl mit 50 Thln. Natrium und reinigt die entstandene rohe Säure durch Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat.

Krystallinische Blättchen vom Schmelzp. 110 bis 111° und dem Siedep. 246 bis 247°. — Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther. — Beim Erhitzen mit 6 At. Brom auf 200° entsteht die p-Toluylsäure.

Salze: Na..., kleine Krystallnadeln. — Ca..., lange, dünne Krystallnadeln aus Wasser. — Ba..., Krystallnadeln aus Wasser. — Zn..., Blättchen, die etwas leichter löslich sind in kaltem als in heissem Wasser. — Ag..., weisse Masse, schwer löslich in heissem Wasser.

Methylester, $C_7H_{13}.COO.CH_3$. Siedep. 192 bis 194° bei 748 mm (corr.), specif. Gew. = 0,9687 bei 0° und 0,9532 bei 20°.

Amid: Aus dem Ester durch Erwärmen mit starkem Ammoniak. — Dünne Blättchen aus Wasser vom Schmelzp. 220 bis 221°.

4. α-Octonaphthensäure (Heptamethylencarbonsäure, Heptanaphthencarbonsäure, Methylhexamethylencarbonsäure, 1,2-Dimethylcyklohexansäure),

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2.CH_2.CH.COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad CH_2\begin{array}{l} \diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}.$$

Markownikoff[1]) isolirte diese Säure aus dem Gemisch der rohen Petrolsäuren der kaukasischen Naphtha, indem die Fraction, welche ungefähr bei 238° siedet, esterificirt und die Ester fractionirt wurden. Die Säure stellt eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch vor, die bei —20° nicht erstarrt; in kaltem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem.

Siedep. 237 bis 238° (Therm. im Dampf), specif. Gew. 1,0020 bei 0°, 0,98805 bei 20°.

Salze: Na..., weisses Pulver. — Ca..., nadelförmige Krystalle im Exsiccator, leicht löslich in kaltem, etwas schwerer in heissem Wasser. — Zn..., schwer löslich in Wasser. — Ag..., sehr schwer löslich in Wasser.

Methylester: Siedep. 189 bis 190° (corr.).

Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, entsteht aus dem Ester durch Erwärmen mit Ammoniak; glänzende Blättchen aus heissem Wasser vom Schmelzp. 128 bis 129°.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 156 (1886); **25**, 646 (1892).

Beim Erhitzen mit rauchender HJ durch 48 Stunden bei 240 bis 250° erhält man ein Gemisch von Heptanaphthen und Oktonaphthen.

Aschan[1]) isolirte die Heptanaphthencarbonsäure aus den Abfalllaugen der Bakuer Kerosinfabriken. — Sie stellt ein farbloses Oel von fettsäureähnlichem Geruch vor, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure zerfällt; nebenbei entsteht eine in Wasser sehr leicht lösliche, syrupöse Flüssigkeit, die wahrscheinlich eine Oxysäure ist. Durch Reduction mit HJ entsteht das Octonaphthen. Die Untersuchung ergab, dass keine doppelte Bindung, aber eine völlig hydrirte, ringförmige Kohlenstoffkette vorhanden ist.

Siedep. 237 bis 239° (i. D.), specif. Gew. 0,9982 bei 0° und 0,9830 bei 20°; Brechungsquotient n_D = 1,4486; Molekularbrechungsvermögen = 38,7.

Salze: Na..., bei 100° Nadeln. — K..., Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca..., bei 140°, lange Nadeln, schwerer löslich in heissem als in kaltem Wasser. — Ba..., bei 130°, grosse Blätter, welche unter kaltem Wasser amorph werden. — Ag..., käsiger Niederschlag.

Methylester, $C_7H_{13}.COO.CH_3$, Flüssigkeit vom Siedep. 190 bis 192° (i. D.), specif. Gew. 0,9357 bei 18°.

Chlorid, $C_7H_{13}.COCl$, Siedep. 193 bis 195°.

Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, silberglänzende Platten oder Nadeln aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn, vom Schmelzp. 133°; bei 250° siedet es unter theilweiser Zersetzung.

Nitril, $C_7H_{13}.CN$, entsteht aus dem Amid und P_2O_5. — Flüssigkeit vom Siedep. 199 bis 201°; Brechungsquotient n_D = 1,4452.

E. Haworth und W. H. Perkin jun.[2]) erhielten synthetisch das Hexamethylendibromid, welches mit Natriummalonsäure-Aethylester unter Abscheidung von Bromnatrium ein öliges Reactionsproduct liefert, dessen niedriger siedender Antheil bei der Hydrolyse eine Säure giebt, die bei 235 bis 236° siedet und der Formel $C_8H_{14}O_2$ entspricht. Die Säure ist isomer mit der von Markownikoff aus o-Toluylsäure erhaltenen Octonaphthensäure, und drückt Perkin die Isomerie durch folgende Formeln aus:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2710 (1891). — [2]) Chem.-Ztg. 1894, S. 787.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH.CH_3 \\ H_2C & & CH.COOH \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & C.CH_3.H \\ H_2C & & CH.COOH \\ & CH_2 & \end{array}.$$

Freer und Perkin[1]) erhielten ferner eine Methylhexamethylencarbonsäure (1,2-Dimethylcyklohexansäure), $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2.CH_2.CH.COOH \end{matrix}$, beim Erhitzen von Methylhexamethylendicarbonsäure, $C_4H_8\left\langle \begin{matrix} CH.CH_3 \\ | \\ C.(COOH)_2 \end{matrix} \right.$, sowie beim Kochen von Methylacetylhexamethylencarbonsäureester mit sehr concentrirtem, alkoholischem Kali; in letzterem Falle verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$C_4H_8\left\langle \begin{matrix} CH.CH_3 \\ | \\ C(CO.CH_3).COO.C_2H_5 \end{matrix} \right. + 2KOH = C_8H_{13}O_2.K + C_2H_3O_2.K + C_2H_5.OH.$$

Die Säure stellt ein dickes, unangenehm riechendes Oel vom Siedep. 235 bis 236° vor; specif. Gew. 1,0079 bei 4°, 0,99982 bei 15°, 0,9940 bei 25°; magnetische Molecularrotation bei 18° = 7,975.

5. Flüssige Hexahydro-p-Toluylsäure, $CH_3.CH\left\langle \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH.COOH$. Das Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure giebt, mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, die Tetrahydro-p-Toluylsäure; löst man diese in Fuselöl und kocht mit Natrium, so erhält man die flüssige Hexahydro-p-Toluylsäure[2]).

Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, Nadeln und Blättchen aus Wasser vom Schmelzp. 176 bis 178°, die leicht löslich sind in Alkohol.

α-Bromhexahydro-p-Toluylsäure, $CH_3.CH\left\langle \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \right\rangle CBr.COOH$. Behufs Darstellung dieser Säure mischt man 1 Mol. Hexahydro-p-Toluylsäure mit 1 Mol. PCl_5 unter Kühlung und erhitzt das Reactionsgemisch mit 2 At. Brom (in Glas eingeschmolzen) im geschlossenen Rohre drei Stunden lang

[1]) Journ. of chem. Soc. 53, 208 (1888). — [2]) Einhorn, Willstätter, Ann. Chem. 280, 156 (1894).

auf 150°; hierauf wird das Product mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die entwässerte ätherische Lösung verdampft man und kocht den Rückstand mit dem 15 fachen Volumen Ameisensäure.

Schmelzp. 71 bis 72°; sehr leicht löslich in Alkohol; zerfällt beim Kochen mit Chinolin in HBr und Δ^1-Tetrahydro-p-Toluylsäure [1]).

6. 1, 4-Aethylcyklopentanmethylsäure (Aethylpentamethylencarbonsäure), $C_2H_5 . CH\langle\begin{matrix} CH_2.CH.COOH \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}$, wurde von Einhorn und Willstätter [2]) durch Reduction von Δ^2-Aethylcyklopentenmethylsäure mit Natriumamalgam, und, von p-Methylendihydrobenzoësäure in Fuselöl gelöst, mit Natrium dargestellt.

Stechend riechendes Oel, das bei —20° nicht erstarrt; Siedep. 245 bis 248°, — $Ca(C_8H_{13}O_2)_2$ bei 140°, lange, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol.

Methylester, $C_8H_{13}O_2 . CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 200 bis 202°.

Amid, $C_2H_5 . C_5H_8 . CO . NH_2$. Nadeln und Blättchen aus 10 proc. Alkohol; Schmelzp. 195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

1,4-a-Bromäthylcyklopentanmethylsäure, $C_2H_5 . CH\langle\begin{matrix} CH_2.CBr.COOH \\ | \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}$. Die Säure entsteht beim Behandeln von 1,4-Aethylcyklopentanmethylsäure (3 Mol.) mit Phosphor (1 At.) und Brom (11 At.). — Krystallisirt aus concentrirter Ameisensäure in Nädelchen vom Schmelzp. 94°, die sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Beim Kochen mit Chinolin zerfällt sie in HBr und Δ^1-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure [3]).

Säuren, $C_8H_{15}.COOH$.

Octonaphthencarbonsäure (Nononaphthensäure), $C_8H_{15}.COOH$. Die Säure wurde von Markownikoff [4]) und Aschan [5]) aus den Abfalllaugen der Bakuer Petroleumfabriken isolirt. — Sie stellt eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 251 bis 253° (corr.)

---

[1]) Einhorn, Willstätter, Ann. Chem. 280, 161 (1894). — [2]) Ebend. 280, 140 (1894). — [3]) Einhorn, Willstätter, ebend. 280, 149 (1894). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19, 156 (1887). — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2723 (1891).

und dem specif. Gew. = 0,9893 bei 0° und 0,9795 bei 20° vor. — Brechungsquotient n_D = 1,453; Molecularbrechungsvermögen = 43,0.

Salze: Ba..., bei 100°, undeutlich krystallinisch, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Ag..., käsiger Niederschlag.

Methylester, $C_8H_{15}.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 211 bis 213° (corr.); specif. Gew. 0,9352 bei 18,4°.

Chlorid, $C_8H_{15}.COCl$. Flüssigkeit vom Siedep. 206 bis 208°.

Amid, $C_8H_{15}.CO.NH_2$. Schmelzp. 128 bis 130°.

Säuren, $C_9H_{17}.COOH$.

1. Dekanaphthensäure (Nononaphthencarbonsäure) wurde von Markownikoff[1]) aus kaukasischem Petroleum isolirt.

Methylester, $C_9H_{17}.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 220 bis 225°.

Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$. Dünne, kurze, flache Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 101 bis 105°. Schwer löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. — Durch concentrirte Salzsäure wird es leicht zerlegt.

2. Parapseudopropylnaphthensäure (p-Pseudopropyl-Cyklohexan-Carbonsäure), $C_6H_{10}\langle{}^{C_3H_7}_{COOH}$ 1,4. Markownikoff[2]) stellte die Säure synthetisch aus Cuminsäure dar. — Durch zweimalige Behandlung des letzteren mit Natrium und siedendem Amylalkohol lässt sie sich vollständig in ein Gemisch mehr oder weniger hydrogenisirter Körper umwandeln. Löst man das unreine Gemisch in Wasser, behandelt mit Chamäleon und fügt Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich ein krystallinisches Product aus, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 94 bis 95° schmilzt.

Ziemlich leicht löslich in Petroleumäther, bei dessen langsamer Verdunstung man grosse, bis 2 cm lange Krystalle erhält; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Benzoin und Aether; in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslicher in heissem Wasser.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 156 (1887). — [2]) Ebend. 1898, S. 52; Journ. f. prakt. Chem. **57**, 95 (1898).

Da die Säure im Dampfstrome nur sehr schwer flüchtig ist, lässt sie sich leicht von Spuren unzersetzter Cuminsäure befreien, indem man letztere nach Zusatz von etwas Alkali im Dampfstrome abtreibt.

Salze. Na..., entsteht nur schwer krystallinisch. Man verfährt bei seiner Darstellung am besten in der Weise, dass man zu starker Natronlauge allmählich die Säure hinzufügt, dann die noch alkalische Lösung schwach erwärmt und vorsichtig, ohne zu mischen, den Rest der Säure zusetzt; hierauf fügt man etwas absoluten Alkohol hinzu, versetzt mit Wasser, bis Trübung entsteht, und säuert schwach mit verdünnter Salpetersäure an. — Nach 24 stündigem Stehen erhält man einen Brei von unbeständigen Nadeln.

Ba..., kleine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Ca..., a) saures Salz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + 2\,C_{10}H_{18}O_2$.
b) neutrales Salz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$.

Ag..., $C_{10}H_{17}O_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, geht bei einstündigem Erhitzen auf 100° in $C_{10}H_{17}O_2Ag$ über und wird beim weiteren Erhalten auf dieser Temperatur unter Bräunung zersetzt.

Methylester, $C_{10}H_{17}O_2.CH_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Siedep. 234 bis 235°; specif. Gew. 0,9614 bei 0°, 0,9465 bei 20°.

Amid, $C_{10}H_{17}O.NH_2$, durch Erhitzen des Methylesters mit starkem Ammoniak im Rohre bei 100° durch 20 Stunden und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus heissem Wasser. Lange, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 167 bis 168°, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; leicht löslich in Weingeist.

Anilid, $C_{10}H_{17}O.NH.C_6H_5$. Bei 20 stündigem Kochen der Säure mit Anilin und Waschen des entstandenen Krystallbreies mit schwacher Schwefelsäure erhält man gelbliche Krystalle, die, aus heissem Benzol oder Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzp. 201 bis 202° besitzen. — Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Benzol.

3. Campholsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH(CH_3).CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2.CH_2\text{———}C(CH_3).COOH. \end{array}$$

Die Säure entsteht beim Ueberleiten von Campherdämpfen über Kalikalk bei 300 bis 400° [1]), oder beim Behandeln einer Lösung von Campher in Petroleum mit Kalium [2]), oder durch andauerndes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali [3]).

[1]) Delalande, Ann. Chem. **38**, 337 (1841). — [2]) Malin, ebend. **145**, 201 (1868). — [3]) Kachler, ebend. **162**, 259 (1872).

Behufs Darstellung der Säure löst man 500 Thle. Campher in 250 Thln. Benzol, erhitzt und trägt in die heisse Lösung 38 Thle. Natrium ein; man verjagt das Benzol, indem man zum Schlusse bis 180° erhitzt, bringt den Rückstand in Autoclaven und erhitzt ihn auf 280°. — Hierauf wird mit Wasser übergossen, mit Aether ausgeschüttelt, mit Salzsäure angesäuert und im Dampfstrome destillirt. Das Destillat trennt man vom Wasser, befreit das Oel durch Abpressen von den beigemengten Krystallen und destillirt letztere. Um aus dem abgepressten Oele noch Säure zu gewinnen, wird es mit Holzgeist und Salzsäuregas behandelt, wodurch bloss die öligen Säuren esterificirt werden und die Campholsäure unverändert bleibt.

Nach Montgolfier[1]) stellt man die Säure durch Erhitzen von Campher mit Natrium auf 280° in luftleeren Gefässen dar.

Die reine Campholsäure krystallisirt aus Aetherweingeist in Blättern, aus schwachem Alkohol in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 105 bis 106° und dem Siedep. 260°. In kaltem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig. — Rauchende Salpetersäure oxydirt sie zu Camphersäure und Camphoronsäure; beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° entsteht Oxycamphersäureanhydrid und Campholen, ebenso beim Erhitzen mit P_2O_5.

Salze, $C_9H_{17}.COOK + 2H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — Ca... + H_2O; krystallinisch. — Ba..., löslicher als das Ca-Salz. — Ag..., Niederschlag.

Chlorid, $C_9H_{17}.CO.Cl$. Flüssigkeit vom Siedep. 222 bis 226°.

Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, entsteht aus dem Chlorid und Ammoniak. Prismen aus Ligroïn vom Schmelzp. 79 bis 80°; sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol[2]).

Nitril, $C_9H_{17}.CN$. Fester, campherartiger Körper vom Schmelzp. 72 bis 73° und dem Siedep. 217 bis 219°; sehr leicht löslich in Alkohol (Errera).

Säuren, $C_{10}H_{19}.COOH$.

Undekanaphthensäure. Die Säure wurde von Hell und Medinger[3]) und von Markownikoff[4]) aus Erdöl isolirt, und von Zaloziecki[5]) untersucht.

---

[1]) Ann. chim. et phys. [5] 14, 99 (1878). — [2]) Errera, Gazetta chim. ital. (1) 22, 212 (1892). — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1217 (1874); 10, 451 (1877). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15, 345 (1883); 19, 156 (1887). — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1808 (1891).

Oelige Flüssigkeit, die bei —80° nicht erstarrt; Siedep. 258 bis 261° bei 741 mm; specif. Gew. 0,982 bei 0° und 0,969 bei 23°. — Beim Erwärmen mit Brom tritt Substitution ein; bei der Oxydation mit Salpetersäure (1,3 specif. Gew.) in Siedehitze entsteht Essigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_2$.

Salze, NH_3..., zersetzt sich beim Eindampfen der Lösung und es hinterbleibt die freie Säure. — Na, Ka..., Schmierseifen. — Ba..., honigartig. — Pb..., pflasterartig, in Aether leicht löslich. — Ag..., käsiger Niederschlag.

Aethylester, $C_{10}H_{19}.COO.C_2H_5$. Flüssigkeit vom Siedep. 236 bei 240° bei 739 mm; specif. Gew. 0,939 bei 0°, 0,919 bei 27°.

Amid, $C_{10}H_{19}.CO.NH_2$. Krystalle vom Schmelzp. 126 bis 129°.

Säuren, $C_{14}H_{27}.COOH$.

Pentadekanaphthensäure, wurde von Krämer und Böttcher[1]) aus Erdöl isolirt. — Siedep. 300 bis 310°; 240 bis 250° bei 140 mm.

Methylester. Flüssigkeit vom Siedep. 280 bis 290°.

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Säuren, $C_6H_9.COOH$.

1. Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH \\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C.COOH.$$

Die Säure entsteht bei dreitägigem Stehen von α-Bromhexahydrobenzoësäure mit $2^1/_4$ Mol. alkoholischem Kali[2]), oder durch Reduction von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam[3]).

Die Säure stellt eine Krystallmasse vom Schmelzp. 29° und dem Siedep. 240 bis 243° vor; specif. Gew. 1,1089 bei 20°; schwer löslich in Wasser.

Salze, Ca..., + H_2O, platte Prismen. — Ag..., Prismen aus heissem Wasser.

Methylester, $C_6H_9.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 193,5 bis 194,5° (im Dampf); specif. Gew. 1,0561 bei 4°, 1,0436 bei 20°.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 598 (1887). — [2]) Aschan, Ann. Chem. 271, 267 (1892). — [3]) Einhorn, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 457 (1893).

Amid, $C_6H_9.CO.NH_2$, krystallisirt aus weingeistigem Wasser in langen Prismen, aus Aether in Octaëdern. Schmelzp. 127 bis 128°.

Dibromtetrahydrobenzoësäure ($\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure-dibromid), $CHBr\langle{}^{CHBr.CH}_{CH_2 . CH_2}\rangle C.COOH$, wird gebildet, wenn man eine Lösung von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure in Chloroform mit einer Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, bis bleibende Röthung eintritt. Krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 166°.

2. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (Benzoëlinsäure), $CH_2\langle{}^{CH : CH}_{CH_2 . CH_2}\rangle CH.COOH$. Die Säure entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Hexahydrobenzoësäure durch Reduction einer möglichst concentrirten Lösung von Benzoësäure in Soda mit Natriumamalgam bei 100° [1]). Destillirt man den rohen Hexahydroanthranilsäureester an der Luft, so zerfällt er grösstentheils in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureester [2]).

Die Säure stellt eine Flüssigkeit vor, die einen widerlichen Baldriangeruch besitzt, schwer löslich ist in Wasser und an der Luft rasch zu Benzoësäure oxydirt wird. — Siedep. (im Kohlensäurestrom) bei 234 bis 235° (im Dampf); beim Kochen mit concentrirter Kalilauge erhält man die Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure. Beim Bromiren entsteht ein Dibromid.

Salze, Ca..., bei 110° Nadeln. — Ag..., käsiger Niederschlag.

Methylester, $C_6H_9.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 188 bis 189° (im Dampf), die beim Kochen mit alkoholischem Kali theilweise in Benzoësäure übergeht.

Amid, $C_6H_9.CO.NH_2$. Perlmutterglänzende Prismen oder Blätter vom Schmelzp. 144°. — Ziemlich löslich in Wasser und Aether.

3. Methylenhexahydrobenzoësäure, $C_6H_9\langle{}^{CH_2}_{COOH}$. Einhorn und Willstätter [3]) stellten das Tetrabromid dieser Säure durch Vermischen von Methylen-p-Dihydrobenzoësäure mit 4 At.

[1]) Herrmann, Ann. Chem. 132, 75 (1864); Aschan, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 1865 (1891); Ann. Chem. 271, 234 (1892). — [2]) Einhorn, Meyenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2471 (1894). — [3]) Ann. Chem. 280, 125 (1894).

Brom dar. Sowohl die Säure als das Brom werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und das Gemisch einen Tag stehen gelassen; nach dem Verdunsten unter vermindertem Druck krystallisirt man aus einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Ameisensäure. — Krystalle vom Schmelzp. 174 bis 175°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn.

Säuren, $C_7H_{11}.COOH$.

1. Γ^{α}-Δ^2-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure,

$$C_2H_5.CH\begin{cases}CH_2.CH.COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH : CH\end{cases}$$

. Die Säure wird nach Einhorn und Willstätter dargestellt, indem man 200 g Natriumamalgam, welches 4 Proc. Na enthält, allmählich in eine Lösung von 10 g Methylen-p-Dihydrobenzoësäure in $^3/_4$ Liter Wasser einträgt, sodann in Zwischenräumen von je 24 Stunden noch drei Mal je 100 g Natriumamalgam hinzufügt und einige Tage stehen lässt. Die erhaltene Säure wird durch Destillation gereinigt.

Oelige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei starker Abkühlung zu Nadeln oder Blättern erstarrt; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht sie in die isomere Δ^1-1,4-Säure über.

Salze, Ca... + $4H_2O$, feine Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Cu... + $2H_2O$, tiefblaue, dünne Tafeln, die unlöslich sind in Wasser.

Methylester, $C_7H_{11}.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 210 bis 220°.

Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$. Fettglänzende, dünne Täfelchen oder Blätter vom Schmelzp. 158°. Destillirt unzersetzt und ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Mit alkoholischem Kali behandelt, geht sie in Δ^1-Aethylcyklopentencarbonsäure über.

2. Γ^{β}-Δ^2-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure,

$$C_2H_5.CH\begin{cases}CH_2.CH.COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH : CH\end{cases}$$

, scheint sich bloss unter ganz bestimmten Umständen beim Behandeln von p-Methylendihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam zu bilden[1]. — Oel von intensivem Fettsäuregeruch.

Amid, $C_2H_5.C_5H_6.CO.NH_2$. Dünne, glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 185°.

---

[1]) Einhorn, Willstätter, Ann. Chem. 280, 134 (1894).

3. Δ^1-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure, $C_2H_5.CH\langle{CH_2.C.COOH \atop CH_2.CH}$ (Doppelbindung C=CH), entsteht beim Einkochen von 4 Thln. Δ^2-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure mit 12 Thln. KOH und 16 Thln. Wasser. Wenn das Gemisch trocken geworden ist, fügt man abermals 16 Thle. Wasser zu, kocht von Neuem ein und wiederholt dies bis zur Ausscheidung des Kalisalzes. Die Säure entsteht auch beim Kochen von 1,4-α-Bromäthylcyklopentancarbonsäure mit Chinolin, sowie beim Kochen des Amids der Γ^α-Δ^2-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure mit alkoholischem Kali.

Glänzende Blättchen und Tafeln vom Schmelzp. 47 bis 50° und dem Siedep. 254 bis 260°, die sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser.

Salze, $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, in Alkohol schwer löslich.

Methylester, $C_7H_{11}.COO.CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 210 bis 220°.

Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$. Glänzende Blättchen und Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135° [1]).

4. Δ^1-Tetrahydro-p-Toluylsäure, $CH_3.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH}\rangle C.COOH$, entsteht beim Kochen von 1 Thl. Monobromhexahydro-p-Toluylsäure mit 6 bis 10 Thln. Chinolin (Einhorn, Willstätter). Nadeln und Blätter aus 10proc. Alkohol vom Schmelzp. 102°; mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit 4 At. Brom auf 200° entsteht p-Toluylsäure.

Amid, Schmelzp. 151°.

Δ^3-Dibromtetrahydro-p-Toluylsäure, $CH_3.C\langle{CHBr.CH_2 \atop CH—CH_2}\rangle CBr.COOH$, entsteht bei 10tägigem Stehen in der Kälte von 5 g fein zerriebener p-Methylendihydrobenzoësäure mit 25 bis 30 cm^3 einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig.

Krystalle vom Schmelzp. 153° unter Gasentwicklung.

---

[1]) Einhorn, Willstätter, Ann. Chem. 280, 131, 136, 140, 151 (1894).

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_3$.

Säuren, $C_6H_{10}\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$.

1. Hexahydrosalicylsäure. Die Säure entsteht aus Hexahydroanthranilsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure[1]), oder beim allmählichen Eintragen von 200 Thln. Natriumamalgam (3 proc.) in ein saures Gemisch von 5 Thln. β-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester, 50 Thln. Wasser und etwas Alkohol[2]).

Viereckige Täfelchen und Nadeln aus Essigester vom Schmelzp. 111°, die leicht löslich sind in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

Salze, Na... Krystallpulver aus absolutem Alkohol. — Ca... + H_2O, Krystallkrusten, unlöslich in Alkohol. — Ba... + $10H_2O$, Nadeln, unlöslich in Alkohol; verliert an der Luft 9 Mol. H_2O. — Cu..., dunkelgrüner flockiger Niederschlag.

Aethylester, $C_6H_{10}.OH.COOCH_3$. Flüssigkeit, die bei 120 bis 121° und 30 mm Druck unter theilweiser Zersetzung siedet; wird von Chromsäuregemisch zu β-Ketohexamethylencarbonsäureester oxydirt.

2. Hexahydro-m-Oxybenzoësäure.

Von dieser Säure ist das Bromderivat, die 2-Bromcyklohexanol-(3)-Methylsäure (1), bezw. das Anhydrid derselben, bekannt.

$$\begin{matrix} & COOH & \\ & | & \\ CH_2. & CH & .CHBr \\ | & & | \\ CH_2. & CH_2. & CH.OH \end{matrix} - H_2O = C_7H_9BrO_2.$$

Letzteres scheidet sich aus, wenn man Δ^2-Dibromhexahydrobenzoësäure mit überschüssiger Sodalösung erwärmt.

Lange, flache Prismen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 67°, die leicht löslich sind in Alkohol, Aether und Benzol.

Eine Säure, $C_6H_8Br_2.OC_2H_5.COOH$, entsteht bei 16 stündigem Stehen in der Kälte von Aethoxyltetrahydrobenzoësäure, die in Chloroform gelöst ist mit Brom.

Grosse Prismen aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn

[1]) Einhorn, Meyenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2472 (1894). — [2]) Dieckmann, ebend. 27, 2476 (1894).

vom Schmelzp. 125 bis 126°. — Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich in Wasser[1]).

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_3$.

Säuren, $C_7H_{10}O_3$.

1. γ-Oxy-Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure, $C_6H_8\left\langle\begin{array}{l}COOH\\OH\end{array}\right.$.

Von dieser Säure ist nur die Verbindung $C_6H_8\left\langle\begin{array}{l}COOH\\O.C_2H_5\end{array}\right.$, die γ-Aethoxyl-$\Delta^1$-Tetrahydrobenzoësäure, bekannt. Diese Verbindung entsteht beim Eintragen von 20 Thln. Δ^2-Dibromhexahydrobenzoësäure, gelöst in wenig Alkohol, in eine abgekühlte Lösung von 12 Thln. KOH in absolutem Alkohol.

Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 73°; sehr leicht löslich in Alkohol[2]).

2. Cyklohexanon(2)-Methylsäure(1), (β-Ketohexamethylencarbonsäure), $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{array}\right\rangle CH.COOH$. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und etwas Alkohol[3]), oder beim Schütteln von Hexahydrosalicylsäureester mit Chromsäuregemisch[4]).

3. Cyklohexanon(3)-Methylsäure (1), (m-Ketohexahydrobenzoësäure), $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CO\ .CH_2\\CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle CH.COOH$, entsteht, wenn man Tetrahydrooxyterephtalsäure auf 115 bis 120° erhitzt oder mit Wasser kocht.

Syrup, der sich mit Wasser mischt, liefert mit HCN Hexahydroxyisophtalsäurenitril, $C_8H_{11}NO_3$.

Na-Salz..., hygroskopische Nadeln.

Oxim, $C_7H_{10}O_2(N.OH)$, entsteht beim Erwärmen von Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin.

Kleine Krystalle aus Wasser, die unter Zersetzung bei 170° schmelzen[5]).

---

[1]) Aschan, Ann. Chem. 271, 249 ff. (1892). — [2]) Ders., ebend. 271, 252 (1892). — [3]) Dieckmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 103 (1894). — [4]) Einhorn, Meyenberg, ebend. 27, 2474 (1894). — [5]) Baeyer, Tutein, ebend. 22, 2182 (1889).

Säuren, $C_9H_{14}O_3$.

Methylacetylpentamethylencarbonsäure,

$$CH_2\begin{cases} CH_2.CH.CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_2.C(C_2H_3O).COOH \end{cases}$$

. Der Aethylester entsteht, wenn man eine Lösung von 10 Thln. Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol erst mit 50 Thln. Acetessigsäureäthylester und dann mit 46 Thln. 1,4 Dibrompentan versetzt. Sodann kocht man 12 Stunden lang, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus.

Dicke Flüssigkeit vom Siedep. 237 bis 238°; zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlensäure, Methylpentamethylencarbonsäure, Essigsäure, Alkohol und das Keton $CH_3.CO.C_6H_{11}$[1]).

Säuren, $C_{10}H_{16}O_3$.

Methylacethexamethylencarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CH_3 \\ \quad\;\;\; | \quad\;\; | \\ CH_2.CH_2.C.(CO.CH_3).COOH \end{array}$$

. Der Aethylester entsteht, wennn man eine kalte Lösung von 4,6 Thln. Natrium in 50 Thln. absolutem Alkohol mit 26 Thln. Acetessigsäureäthylester und 1,5-Dibromhexan versetzt und 20 Stunden kocht.

Dickflüssig; Siedep. 255 bis 257°; liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Kohlensäure, Essigsäure, Methylhexamethylencarbonsäure, Methylhexamethylenketon und Alkohol[2]).

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

Dioxyhexahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_4 = (OH)_2.C_6H_9.COOH$, entsteht beim Erwärmen von Δ^1-Dibromhexahydrobenzoësäure mit 1/2 Mol. Soda. — Krystallinisch.

Ca-Salz mit $2H_2O$, grosse Tafeln, fast unlöslich in Wasser.

Diacetylderivat, $(C_2H_3O_2)_2.C_6H_9.COOH + H_2O$, entsteht aus dem Ca-Salz mit Acetylchlorid und einigen Tropfen Wasser. — Monokline Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 72 bis 73°, die leicht löslich sind in Alkohol[3]).

---

[1]) Colman, Perkin, Journ. of chem. Soc. 53, 197 (1888). — [2]) Freer, Perkin, Journ. of chem. Soc. 53, 212 (1888). — [3]) Aschan, Ramsay, Ann. Chem. 271, 281 (1892).

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Säuren, $C_7H_{10}O_4$.

Pentamethylendicarbonsäure, $C_5H_8\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COOH}$, wurde von Haworth und Perkin[1]) durch Einwirkung von Tetramethylenbromid auf Aethylnatriummalonsäure erhalten. — Die Säure kommt in zwei Modificationen vor:

a) Cis-Pentamethylendicarbonsäure vom Schmelzp. 140° geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die
b) Trans-Pentamethylendicarbonsäure vom Schmelzp. 160° über.

Die Pentamethylendicarbonsäure, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2\,.\,CH\,.\,COOH}{\diagdown CH_2\,.\,CH\,.\,COOH}$ (die beiden CH verbunden), kann durch Bromiren und Esterificiren in Dibrompentamethylendicarbonsäure-Methyläther übergeführt werden, der beim Digeriren mit alkoholischem JK und Verseifung des Productes mit alkoholischem KOH in Dihydropentendicarbonsäure vom Schmelzp. 178° übergeht.

Zu derselben Säure gelangte R. Willstätter[2]) durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Pimelinsäure, wobei Dibrompimelinsäure vom Schmelzp. 140 bis 142° entsteht, deren Diäthylester durch Behandlung mit Natriumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung und nachheriger Verseifung in die Dihydropentendicarbonsäure oder Δ^1-Cyklopentendicarbonsäure 1,2 übergeht:

$$CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.CH.Br.COOH}{\diagdown CH_2.CH.Br.COOH} = 2\,HBr + CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.C.COOH}{\diagdown CH_2.C.COOH}\ (\text{C}=\text{C}).$$

Perkin[3]) stellte die Säure auch durch Erhitzen von Pentamethylentetracarbonsäure auf 200 bis 220° dar.

Warzen aus Wasser vom Schmelzp. 159 bis 160°; leicht löslich in Essigäther, heissem Wasser und Alkohol; schwer löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol. — Destillirt fast unzersetzt und liefert bei längerem Erhitzen auf 300° ein Anhydrid.

Salze, Ca..., fällt beim Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ in Krystallen aus. — Ag..., amorpher Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894, S. 104, 787, 1853, 1953. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 655 (1895). — [3]) Journ. of chem. Soc. 51, 244; Perkin und Prentice, ebend. 59, 828.

Diäthylester, $C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. Behufs Darstellung des Esters übergiesst man 1 Thl. rohe Pentamethylendicarbonsäure mit 3 Thln. absolutem Alkohol, der vorher völlig mit HCl-Gas gesättigt wurde, lässt drei bis vier Stunden stehen, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus; die ätherische Lösung trocknet man über kohlensaurem Kali, verdunstet und fractionirt den Rückstand im Vacuum.

Flüssigkeit vom Siedep. 249 bis 252°.

Anhydrid, $C_7H_8O_3$. Krystalle vom Schmelzp. 64 bis 67°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroïn, fast unlöslich in CS_2.

Säuren, $C_8H_{12}O_4$.

1. Methylpentamethylendicarbonsäure,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CH_3\\ \quad\;\;|\\ CH_2.C.(COOH)_2\end{matrix}\right.$$

. Man versetzt eine Lösung von 13 Thln. Natrium in 130 Thln. absolutem Alkohol mit 91 Thln. Diäthylmalonat und sodann unter guter Kühlung mit 65 Thln. 1,4-Dibrompentan, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$. — Der entstandene Diäthylester wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Prismen aus Aether vom Schmelzp. 173 bis 175°, die beim Schmelzen in Kohlensäure und Methylpentamethylencarbonsäure zerfallen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser.

Diäthylester, $C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dicke Flüssigkeit vom Siedep. 243 bis 244° [1]).

2. 1,3-Hexamethylendicarbonsäure,

$$COOH.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2 - - - - CH_2\\ CH_2.CH.COOH\end{matrix}\right\rangle CH_2.$$

Erhitzt man Hexamethylentetracarbonsäure auf 200 bis 220°, so entstehen zwei isomere Hexamethylen-1,3-Dicarbonsäuren. Löst man das Gemisch in viel Wasser und neutralisirt mit $CaCO_3$, so krystallisirt beim Einengen der Lösung zunächst das Ca-Salz der Γ^{cis}-Säure aus.

a) Γ^{cis}-1,3-Hexamethylendicarbonsäure,

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH_2 & & CH.COOH \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CH.COOH & \end{matrix}$$

.

[1]) Colman, Perkin, Journ. of chem. Soc. 53, 193 (1888).

Krystallinische Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 163°; sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Aether, schwer in Ligroïn. — Beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf 180° geht sie theilweise in die $\Gamma^{cis-trans}$-Säure über.

Salze, $Ca.C_8H_{10}O_4 + 3H_2O$, sehr schwer löslich; krystallisirt aus Wasser in Nadeln. — Ag..., krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid entsteht beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid. — Glänzende Nadeln aus Ligroïn vom Schmelzp. 187 bis 189°. — Destillirt fast unzersetzt; leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform [1]).

```
            CH2
           /  \
        CH2    CH.COOH
         |      |
        CH2    CH2
           \  /
      COOH.CH
```

b) $\Gamma^{cis-trans}$-Säure, (Formel oben), Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 120°; geht beim Erhitzen mit concentrirter HCl theilweise in die Γ^{cis}-Säure über (Perkin).

3. Hexamethylendicarbonsäure. Der Diäthylester entsteht in geringen Mengen bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf α-Brombuttersäureäthylester.

Diäthylester, $C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep. 250 bis 253 [2]).

4. Γ^{trans}-Hexahydrophtalsäure (fumaroïde Form),

```
CH2—CH2—CH.COOH
|        |
CH2—CH2—CH.COOH
```

. Die Säure entsteht beim Erhitzen von Dihydrophtalsäure mit Jodwasserstoff auf 240 bis 250° [3]), oder wenn man die Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mit HJ oder Natriumamalgam behandelt [4]). — Nach Baeyer verfährt man am besten folgendermaassen bei der Darstellung: Man erhitzt 5 g rohe Tetrahydrophtalsäure mit 30 bis 35 cm³ bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure einen Tag hindurch im Rohre auf 100°, versetzt das Reactionsproduct mit etwas Wasser, neutralisirt zur Hälfte mit kohlensaurem Natron, versetzt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Nachdem der Aether abgedunstet ist, versetzt man den Rückstand mit 10 procentiger Sodalösung bis zur alkalischen Reaction und behandelt mit 3 procentigem Natriumamalgam bei 0°. — Das Product wird stark eingekocht, das meiste Natron mit verdünnter Schwefel-

---

[1]) Perkin, Journ. of chem. Soc. 59, 808. — [2]) Markownikoff, Krestownikoff, Ann. Chem. 208, 348 (1881). — [3]) Mizerski, Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 558. — [4]) Baeyer, Ann. Chem. 166, 350 (1873).

säure neutralisirt, anhaltend CO_2 eingeleitet, filtrirt und das Filtrat mit so viel $KMnO_4$ versetzt, bis die Lösung rosa gefärbt ist; nachdem man etwas $NaHSO_3$ zugesetzt hat, fällt man mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 215°, destillirt bei raschem Erhitzen unzersetzt, wogegen bei längerem Erwärmen das Anhydrid der Γ^{cis}-Säure entsteht; schwer löslich in Wasser.

Salze. Ca..., schwer löslich. — $Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$, aus heisser, wässeriger Lösung mit Bleiacetat gefällt, krystallisirt es in kleinen Blättchen.

Dimethylester, $C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Krystalle vom Schmelzp. 33°, ziemlich leicht löslich in Ligroïn[1].

Anhydrid, $C_8H_{10}O_3$, entsteht aus der Säure und Acetylchlorid bei gelinder Wärme. Lange Nadeln aus Aether vom Schmelzp. 140° (Astié).

3,6-Dibrom-trans-Hexahydrophtalsäure ($\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäuredihydrobromid), entsteht aus $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure beim Erhitzen auf 100° mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure.

Blättchen aus Wasser vom Schmelzp. 215°; bei sehr langsamer Krystallisation aus Wasser erhält man Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 200° schmelzen. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Γ^{trans}-Hexahydrophtalsäure[2].

Anhydrid, $C_8H_8Br_2O_3$, entsteht beim Verdunsten der Säure mit Acetylchlorid. Tafeln aus Chloroform vom Schmelzp. 157° (Baeyer).

$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäuredihydrobromid, $C_8H_{10}Br_2O_4$, entsteht aus der $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure beim 10stündigen Erhitzen mit Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde.

Blättchen aus Aether vom Schmelzp. 189 bis 190°. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht es in trans-Hexahydrophtalsäure über (Baeyer).

5. Γ^{cis}-Hexahydrophtalsäure (malenoïde Form). Die Säure entsteht in der Regel neben der Γ^{trans}-Säure, besonders beim Behandeln der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure mit Natriumamalgam. Auch das Anhydrid der Trans-Säure geht beim Erhitzen auf 210 bis 220° (sieben bis acht Stunden) in das Anhydrid der Cis-Säure über.

[1] Astié, Ann. Chem. 258, 216 (1890). — [2] Ders., ebend. 258, 193 (1890); Baeyer, ebend. 269, 197 (1892).



Kurze, vierseitige Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 192°, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in die Trans-Säure übergehen.

Salze, Ba... und Zn..., schwerer löslich in heissem, als in kaltem Wasser.

Anhydrid, flüssig, erstarrt amorph und wird krystallinisch. Schmelzp. 32°; Siedep. 145° bei 18 mm.

6. Hexahydroisophtalsäure. Die Säure ist identisch mit der 1,3-Hexamethylendicarbonsäure, welche, wie weiter oben beschrieben wurde, in zwei isomeren Formen vorkommt. Um von der Isophtalsäure zu der Hexahydroisophtalsäure zu gelangen, löst man 40 Thle. der ersteren in 300 Thln. Wasser, setzt 70 Thle. krystallisirte Soda hinzu und behandelt im Kohlensäurestrome mit 2000 Thln. 3 proc. Natriumamalgam. Das Reductionsproduct wird vom Bodensatz abgegossen und je 5 Thle. desselben mit 30 bis 35 Thln. bei 0° gesättigter HBr im Rohre 20 Stunden lang auf 100° erhitzt. — Das Bromwasserstoff-Additionsproduct wird in Sodalösung gelöst und bei 0° mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 behandelt[1]).

Säuren, $C_9H_{14}O_4$.

Methylhexamethylendicarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 . CH_2 . C . (COOH)_2 \end{array}$$

. Behufs Darstellung versetzt man eine kalte Lösung von 4,4 Thln. Natrium in 50 Thln. absolutem Alkohol mit 30 Thln. Diäthylmalonat und hierauf mit 21 Thln. 1,5-Dibromhexan, $CH_3 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2Br$. Nachdem fünf Stunden lang gekocht wurde, verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus; die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Der verbleibende Diäthylester wird im Vacuum fractionirt und durch sechsstündiges Kochen mit 4 Mol. alkoholischem Kali verseift.

Krystallkrusten aus Wasser vom Schmelzp. 147°; beim Schmelzen zerfällt die Säure zum Theil in CO_2 und Methylhexamethylencarbonsäure. — Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser[2]).

---

[1]) Villiger, Ann. Chem. 276, 259 (1892). — [2]) Freer, Perkin, Journ. of chem. Soc. 53, 206 (1888).



Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_5$.

Cyklohexanol (1)-Dimethylsäure (1,3), (Hexahydrooxyisophtalsäure), $C_8H_{12}O_5 = CH_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{C(OH.COOH).CH_2}\rangle CH.COOH$.
Versetzt man ein gekühltes Gemisch von m-Ketohexahydrobenzoësäure, $CH_2\langle{}^{CO\,.\,CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.COOH$, und Cyankalium mit wenig rauchender Salzsäure, so entsteht das entsprechende Nitril[1]).

Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Diketopentamethylenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CO.CH_2 \\ | \\ CO.CH_2 \end{matrix}\rangle COH.COOH$. Von dieser Säure sind die Chlorproducte bekannt:

a) Chlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CO.CHCl \\ | \\ CO.CH_2 \end{matrix}\rangle COH.COOH$. Das Product entsteht beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

Mikroskopische Nädelchen aus Aether, die unter Zersetzung bei 147° schmelzen[2]).

b) Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CO.CCl_2 \\ | \\ CO.CH_2 \end{matrix}\rangle COH.COOH$, entsteht bei der Reduction von Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak als syrupartiges Product (Hantzsch).

c) Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CO.CCl_2 \\ | \\ CO.CHCl \end{matrix}\rangle COH.COOH$, entsteht entweder beim Behandeln einer wässerigen Lösung von chloranilsaurem Kalium mit 1 Mol. NaClO, welch letzteres man aus Chlorkalk und Soda darstellt[3]),

---

[1]) Baeyer, Tutein, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2186 (1889). — [2]) Hantzsch, ebend. 22, 2848 (1889). — [3]) Ders., ebend. 21, 2432 (1888).

oder wenn man Trichlortetraketohexamethylenhydrat unter Kühlung in concentrirte Sodalösung einträgt und nach einiger Zeit stark ansäuert [1]). — Das Reactionsproduct wird in beiden Fällen mit Aether ausgeschüttelt.

Krystalle aus Aether, die bei 171° unter vollständiger Zersetzung schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast gar nicht in Benzol. — Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

d) Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäurehydrat, $C_6H_2Cl_4O_5 + 3H_2O = \begin{matrix} CO.CCl_2 \\ | \\ CO.CCl_2 \end{matrix} \rangle COH.COOH + 3H_2O$.
Behufs Darstellung versetzt man eine neutrale Lösung von 1 Mol. chloranilsaurem Kalium oder von 2 Mol. trichlordiketopentamethylenoxycarbonsaurem Natrium mit einer Lösung von 2 Mol. Natriumhypochlorid, säuert nach 24 Stunden mit concentrirter Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus; oder man trägt Tetrachlortetraketohexamethylen in eine concentrirte Sodalösung ein (Landolt).

Krystallnadeln aus Aether, die bei 216° unter völliger Zersetzung schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether (Hantzsch).

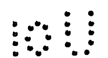
2. Cyklo-1-Hexenol(2)-Dimethylsäure (1,4), (Tetrahydrooxyterephtalsäure), $C_8H_{10}O_5 = COOH.CH \langle \begin{matrix} CH_2.C(OH) \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \rangle C.COOH$. Behufs Darstellung der Säure löst man 2 Thle. Oxyterephtalsäure in wenig Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 60 bis 80 Thln. Wasser und lässt im Kältegemisch erstarren. Die erstarrte Masse wird mit 40 Thln. 3 proc. Natriumamalgam geschüttelt, bis eine Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure klar bleibt. Nunmehr wird filtrirt, mit gekühlter, verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Gelbliche Krystallwarzen aus Aether, die leicht löslich sind in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 115 bis 120° zerfällt die Säure in CO_2 und m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Methylester, $C_8H_9O_5.CH_3$, entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch der Säure mit Methylalkohol. Nadeln aus Chloroform vom Schmelzp. 75 bis 77° [2]).

---

[1]) Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 847 (1892). — [2]) Baeyer, Tutein, ebend. 22, 2180 (1889).




Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-4}O_6$.

Säuren, $C_8H_{12}O_6$.

1. Tartrophtalsäure (Dioxyhexahydrophtalsäure), $C_8H_{16}O_6 + 2H_2O$, entsteht beim Erwärmen von Brommalophtalsäure mit Barythydrat.

Grosse Prismen, die bei 178 bis 180° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Hexahydrophtalsäure [1]).

2. Cyklohexandiol (1,3)-Dimethylsäure (1,3), (Dioxyhexahydroisophtalsäure), $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.C(OH.COOH)\\CH_2.C(OH.COOH)\end{matrix}\rangle CH_2$. Lässt man zu einem stark gekühlten Gemisch aus 20 Thln. Dihydroresorcin und 25 Thln. Cyankalium, 30 Thle. Salzsäure vom specif. Gew. 1,19 tröpfeln, lässt 12 Stunden stehen, löst in möglichst wenig Wasser und schüttelt mit Aether aus, so erhält man einen Syrup, der das Nitril, $(OH)_2.C_6H_8(CN)_2$, der Säure vorstellt [2]). Kocht man dieses mit concentrirter Salzsäure, so erhält man die Säure, welche sich durch Darstellung des Baryumsalzes rein erhalten lässt.

Glänzende Prismen oder Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 217 bis 218°; beim Schmelzen ist starke Gasentwicklung zu beobachten. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Salze, $Ba.C_8H_{10}O_6 + 4H_2O$, glänzende Prismen.

Anhydrid, $C_8H_{10}O_5$, entsteht beim Verdampfen einer wässerigen Lösung der Säure zur Trockne. Glänzende Prismen aus Eisessig vom Schmelzp. 174 bis 176°; löslich in Alkohol und Wasser.

Imid, $C_8H_{11}.NO_4 = (OH)_2.C_6H_8\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH$, entsteht beim Auflösen von 1 Thl. des Nitrils in 2 Thln. Salzsäure vom specif. Gew. 1,19, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen soll.

Glänzende Prismen aus Wasser, vom Schmelzp. 272 bis 273; beim Schmelzen tritt Zersetzung ein; unlöslich in Alkohol und Aether (Merling).

---

1) Baeyer, Ann. Chem. **166**, 355. — 2) Merling, ebend. **278**, 49.



Cyklische Polymethylencarbonsäuren, $C_nH_{2n-6}O_6$.

Säuren, $C_6H_6O_6$.

Dioxydiketopentamethylencarbonsäure,

$$OH.CH\left\langle\begin{array}{l}CO.CH.COOH\\ \quad\quad\ \ |\\ CO.CH.OH\end{array}\right.$$

. Das Baryumsalz, $Ba_2C_6H_2O_6 + 4H_2O$, erhält man als hellgelben Niederschlag beim Vermischen von 1 Thl. trichlordioxyamenylcarbonsaurem Ammoniak und warm gesättigtem Barytwasser bei 60°. Es verliert bei 150° alles Krystallwasser [1]).

Säuren, $C_8H_{10}O_6$.

1. Tetrahydrooxyterephtalsäure entsteht bei der Zersetzung von Succinylbernsteinsäureester, $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$, mit überschüssiger Kalilauge.

Glänzende Blätter oder rhombische Tafeln aus Wasser, vom Schmelzp. 139°. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, gar nicht in Aether.

Salze, $Ba.C_8H_8O_6 + 2H_2O$. Warzenförmige Masse, leicht löslich in Wasser. — Ag..., amorpher Niederschlag [2]).

2. Cyklohexendiol(3,6)-Dimethylsäure (1,4), (Tetrahydrodioxyterephtalsäure),

$$COOH.C\left\langle\begin{array}{l}CH.CH(OH)\\ CH(OH).CH_2\end{array}\right\rangle CH.COOH.$$

Die Säure entsteht neben Dioxyterephtaldihydroxamsäure, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Dioxyterephtalsäuredimethylester in verdünnter Natronlauge mit wässerigem, überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin versetzt, und nach dem Filtriren des Gemisches das Filtrat mit Salzsäure fällt.

Gelbbraune Prismen, die unter völliger Zersetzung bei 189 bis 190° schmelzen und schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Salze, $(NH_4)_2.C_8H_8O_6$, gelbliche Nadeln. — $Ba.C_8H_8O_6$, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.C_8H_6O_6 + 2H_2O$, lange Nadeln aus Wasser [3]).

Diäthylester (Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylester), $C_{12}H_{18}O_6$, entsteht beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung des Hydrates des Dioxyterephtalsäureesters mit $NH_3.O.HCl$.

Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 128° [4]).

---

[1]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2792 (1887). — [2]) Herrmann, Ann. Chem. 211, 650. — [3]) Jeanrenaud, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1279 (1889). — [4]) Hantzsch, Zeckendorff, ebend. 20, 2801 (1887).



Säuren, $C_9H_{12}O_6$.

Hexamethylentricarbonsäure,

$$COOH.CH\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\rangle C(COOH)_2,$$

entsteht beim Vermischen einer Lösung von 4 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol mit 30 g Butantetracarbonsäureester, $(COO.C_2H_5)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(COO.C_2H_5)_2$. — Das Gemisch wird 10 Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen, öfter über $CaCl_2$ getrocknet und hierauf verdunstet. Der Rückstand wird 6 Stunden lang mit einem Gemisch aus 1 Thl. Schwefelsäure, 1 Thl. Wasser und 2 Thln. Eisessig gekocht.

Blumenkohlartige Masse aus Wasser vom Schmelzp. 152 bis 153°; schwer löslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Kohlensäure und trans-Hexahydroterephtalsäure[1]).

---

[1]) Mackenzie, Perkin, Journ. of chem. Soc. 61, 174.

ALPHABETISCHES REGISTER.

